内 容 简 介

本书系统地总结了胶体与表面化学的基本理论，同时根据有关专业与实践的需要，尽量收集和论述了这方面的最新成就。内容远比一般物理化学教材中的有关章节丰富，但又较专业著作更为精炼。

本书可供高年级大学生或研究生阅读与学习之用，也可供生产、科研人员、教师参考。

译　序

胶体化学往往以最不显眼的地位"列席"于工科大学（非化学专业）的物理化学课程之中。为数不少的学生，在学习时本来就是一知半解；学过之后，更象是过眼云烟，随风而逝。但是这门学科现已脱颖而出，越来越广泛而深入地渗透到诸如石油、采矿、冶金、制药、生物、印染、造纸、环境保护、化学工程、机械工业等部门，以致有关的工程技术人员深感有必要重新学习胶体方面的知识，以及与之密切相关的表面化学方面的基本知识。遗憾的是，当他们好不容易搜集到寥寥几本专著时，却又多半是专供化学专业师生之用的读物，读起来佶屈聱牙，难窥堂奥，找不到一本适合于他们的既有基础理论又有实用价值的参考书。与此同时，工科大学中的上述有关专业希望出版一本通用教材的要求也越来越迫切。D. J. Shaw 所著的"Introduction to Colloid and Surface Chemistry"一书正是为了满足以上要求而写的。它的篇幅不大，但是几乎包括了胶体化学和表面化学的各个领域，适当地避开了冗长的数学推导，着重于简明扼要地进行实质性论述，在选材上既照顾到学科的系统性，又尽量收集了胶体化学方面的最新成就。

该书于1966年初版，1970年再版。十多年来，舆情看好，作者受到鼓励，于 1980 年再次对全书作了精心的修改和补充（特别是在表面化学和胶体稳定性方面），发行了第三版，畅销到1983年已经是第六次印刷。其受欢迎的程度可以用英国《化学教学杂志》的评述来概括："该书在一本小册子内浓缩了大量

有关资料，不仅对大学生是一本理想的教科书，而且对从事胶体与表面化学的技术人员也是一本有用的参考书。”

除此之外，对于那些已经精读过许多胶体化学与表面化学的鸿篇巨制，然而却留下一些“不识庐山真面目，只缘身在此山中”的遗憾的人们来说，若以此书置于明窗净几之处，披卷而读，他们是否也会有所收获呢？我们想，那收获将会象是坐在一架凌空高度恰到好处的直升飞机上来欣赏庐山一样，引目环顾，则庐山风光，尽收眼底；凝眸细察，则又能看到许多具有适当清晰度的绚丽景点。无疑，这些景点的各自位向以及它们之间的相互关系，只有在这个恰当的高度上才能看得一清二楚。但愿这将成为我们大家对这本书的特点的共同印象；但愿译者的有限水平不至于破坏这种印象。

本书由王好平（抚顺石油学院）和石彩云（华中理工大学）合译，并由石彩云统稿。

抚顺石油学院韩庆祥老师曾翻译本书第二版的第一至第三章，吕九琢老师曾翻译第二版的第四章，李健鹰老师曾翻译第二版的第九、十两章。

最后，我们诚恳地向为翻译本书提出过指导性意见的著名胶体化学家陈宗淇教授和陈廷巍教授致谢，还向为本书的译本提出过有益意见的施文赵教授致谢。

译者

1987年9月于武汉

原　　序

本书所提供的是关于胶体化学和表面化学的一般性与概括性内容，目的在于填补下列两类文献之间的空白：一类是常见于物理化学教科书中的有关章节，其内容过于简略；另一类是各种有关的专著，其内容过于浩繁。

本书主要献给：攻读学位的大学或专科学生，开始接触课题的研究生，企业中的科学工作者（他们可能在某一任务中需要较广泛的基础，而在学校时恰恰忽略了这方面的训练），以及对某些自然科学分支感兴趣的读者（对于他们来说，掌握一些胶体与表面化学方面的基本知识有时是必不可少的）。

一般来讲，本书是从基本知识的角度进行阐述的。读者应在对物理化学的基本原理有所了解的基础上阅读此书。同时，书中也尽可能地介绍了一些有关实际应用的内容。此外，书末还提供了一些习题及其答案，并附有进一步深入钻研所需的参考文献。

第三版的概貌虽与第二版基本相似，但全书都作了一些小的修改，加进了新的内容，尤其是对有关界面的两章（第四章与第六章）和胶体稳定性的一章（第八章），充实并增补了新的内容。

谨向我的同事们，特别是向给我提出过很多有益建议的A. L. 史密斯(Smith)博士和为我准备书稿及校对书样的妻子安恩（Ann）致谢。

D. J. 肖

于利物浦

目　　录

第一章　胶体状态

§1-1　引　　言

胶体科学研究的对象主要是某些大分子或小质点体系。该体系中至少有一种组分的一个线度在$1\sim10^3$nm之间。所以，用“微多相”这个词来描述大多数胶体体系是比较恰当的。然而，在胶体和非胶体体系之间有时并没有明确的界限。

在实际应用中，重要的胶体体系非常之多；在自然现象中，包含胶体与表面化学的过程也不少。下面是属于（至少在某些方面符合于）胶体体系的例子：

气溶胶	食品	药物和化妆品
混凝土	除草剂	塑料
染料	墨水	橡胶
乳状液	油漆	土壤
纺织品	纸	
发泡剂	杀虫剂	

以及与胶体和表面现象的利用密切相关的过程：

粘附	多相催化	污水处理
色层分离法	离子交换	土壤改良
洗涤作用	润滑作用	食糖精制
电泳沉积	油井钻探	水的净化
乳液聚合	矿物浮选	水蒸发控制
食品加工	沉淀作用	防水

研磨　　　　　路面处理　　　　　润湿

从以上两例中可以看出，物质处于胶体状态及其过程，有时对我们是有利的，有时则是不利的。因此，掌握有关形成和破坏胶体的知识是相当重要的。胶体科学是一门名符其实的跨学科的学问，尽管在某些方面与物理和物理化学的关系最为密切。由于胶体体系的复杂性，对这门学科常常不容易象上述学科那样作出严谨的处理。也正是由于缺乏严谨性，而不是本学科不重要，使得胶体科学在过去大学的课程中受到了不应有的忽视。

直到近几十年，胶体科学本身仍或多或少是一门叙述性的学科，似乎不适于纳入物理和化学的一般形式。加之过去实验所采用的物质组分不恒定，实验结果难以重现和解释，也是造成上述情况的部分原因。现在的趋势是尽可能利用十分明确的体系（例如单分散体系、纯表面活性剂、组成明确的聚合材料）作为模式，既研究其本身的规律，也为研究实际存在的其他体系提供基础。这样做尽管常涉及不少的变量，但这种性质的研究结合着物理和化学基本原理的发展，使得我们能够形成一些与胶体行为有关的清晰的（虽不一定是综合的）理论。由于胶体科学既应该在现象上又应该在理论上为人们所理解，因此，这个学科所研究的包括从相对单纯的叙述性内容直到极端复杂的理论。

描写物质行为的整体状态和分子状态的物理和化学的自然规律，当然也适用于胶体状态。胶体科学的典型特征，在于把所研究的体系的物理化学性质放在相对重要的位置上，例如，下列因素通常是影响胶体性质的重要因素：

质点大小[16]~[18]；

质点形状和柔顺性；

表面性质（包括电学性质）；
质点-质点之间的相互作用；
质点-溶剂之间的相互作用。

§1-2 胶体体系分类

胶体体系一般可分为三种类型。

(1) 胶体分散体系：这类体系的表面自由能很高，在热力学上是不稳定的，也是不可逆的，其组成相一旦发生分离，就不易再恢复原状。

(2) 高分子物质的真溶液（天然的或合成的）：这类体系在热力学上是稳定的和可逆的，溶质从溶剂中分离后容易恢复原状。

(3) 缔合胶体（有时称为胶体电解质）：它们在热力学上是稳定的（见第四章）。

一、分散体系

当体系中的质点足够大，它与分散介质之间有明确的界面存在时，称为胶体分散体系。因此，简单的胶体分散体系是两相的，分别称为分散相（形成质点的相）和分散介质（分散质点的相），见表1-1。分散体系的物理性质取决于其组分相在体系中的各自作用。例如，水包油（O/W）乳状液和油包水（W/O）乳状液，尽管可能有大致相同的组分，但它们的物理性质却有明显的差别（见第十章）。

胶体分散体系中最重要的是溶胶和乳状液两种，溶胶这个名词适用于胶体悬浮液（以区别于粗悬浮液。当然，两者之间也没有明确的界线）。当悬浮介质是水时，我们经常用水溶胶这个名词。泡沫则有所不同，其分散介质本身就具有胶体的线度。

表 1-1　胶体分散体系的分类

分散相	分散介质	名　称	实　例
液	气	液体气溶胶	雾、喷雾液
固	气	固体气溶胶	烟、尘
气	液	泡沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
液	液	乳状液	牛奶、蛋黄酱
固	液	溶胶，悬浮体，糊状物	金溶胶，碘化银溶胶，牙膏
气	固	固态泡沫	泡沫塑料
液	固	固态乳状液	乳色玻璃、珍珠
固	固	固态悬浮体	有色塑料

二、界面的重要性

质点的表面积与体积之比值较大，这是胶体分散体系的特点。分散相和分散介质的界面上具有典型明显的表面性质。例如，吸附和双电层的影响，它们在决定整个体系的物理性质方面起着重要作用。在界面中大约也就是1个分子层厚度的物质对质点-质点、质点-分散介质之间的相互作用产生的影响最大。

尽管胶体分散体系的质点表面积与体积之比很大，但在典型的胶体分散体系中，形成一个明显的分子覆盖层并改变其界面性质所需的物质的量却可以是很少的，如只要加入少量合适的添加剂就能十分显著的改变胶体的整体性质。例如，在油井钻探泥浆中加入少量的钙离子（增稠）或磷酸盐离子（增稀）[19]，都能明显地改变其硬度。

因此，表面科学与胶体科学密切相关，事实上胶体科学必

然是表面科学的一部分，但反过来说则不一定对。对胶体体系（如乳状液和泡沫）中的表面或界面现象的研究，常常是通过在人工制造的平面上进行实验研究，而不是对胶体体系本身，这种研究方法为解决各种有关问题提供了一个最为有用的间接手段。

三、亲液和憎液体系

“亲液”和“憎液”这两个名词，常用来表示一个表面或官能团的润湿或溶剂化程度。若溶液介质是水时，则用“亲水”和“憎水”这两个名词来表达。

亲液表面能变成憎液表面，反之亦然。例如清洁的玻璃表面是亲水的，但涂上石蜡后可变为憎水的；相反，在水包油乳状液中的碳氢键油滴是憎水的，但若将蛋白质加入乳状液中，使其分子吸附在油滴表面上，则可使油滴变为亲水的。

在研究表面活性时，这种术语（亲水和亲油）特别有用。因为表面活性物质的分子含有亲水区和亲油区两个部分，所以它们在界面上具有很强的亲和力。

在描述胶体体系时，常用“亲液”和“憎液”这两个词是不太严谨的。“憎液”一词的本意是指憎液的固体或液体质点通过机械方法或化学作用分散于液体之中，然而这种所谓憎液溶胶（例如，刚玉粉和石英粉分散在水中的分散体系）在质点与分散介质之间有很高的亲和力，实际上这些质点是亲液的。如果“憎液”这个词是用来表示质点与分散介质间没有亲和力（一种想当然的情况），那么，这些质点应当不能被润湿，也就是不能形成分散体系。“亲液”本来是用来描述可溶性高分子物质的一种性质，然而在这种物质中经常有憎液部分存在。例如，蛋白质分子一部分是憎水的（碳氢区），而另一部分是亲水的（肽链、氨基和羧基基团）。

§1-3 结构特征

一、质点形状

质点的不对称性在决定胶体体系的各种性质（特别是力学性质）上均非常重要。一般说来，胶体质点按其形状可分为球型、片状和线性等（见图 3-6 的电子显微图例）．虽然实际形状很复杂，但理论处理时，往往把它们视为简单形状（如图1-1所示）。

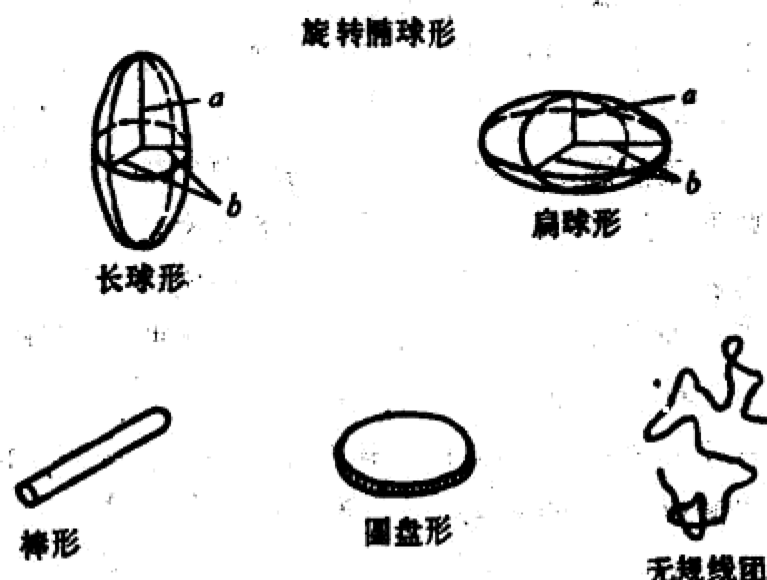


图1-1 非球形质点模型图示

进行理论性处理的最简单的模型是球形．事实上许多胶体体系都含有球形或接近球形的质点，如乳状液、乳胶（例如橡胶与塑料的聚合物在水中的分散）和液体气溶胶等都含有球形质点．某些蛋白质分子也近似于球形．在分散体系中的雏晶粒（如金溶胶的雏晶粒）是十分对称的，其性质与球形一样．

偏离球形的微粒，理论上常按旋转的椭球形处理，许多蛋

白质分子就近似于这种形状。旋转的椭球形是用它们的轴比（即单半轴长 a 与旋转半轴 b 之比）来表示。长椭球（橄榄球形）的轴比大于1，而扁椭球（铁饼形）的轴比小于1。

三氧化二铁和粘土悬浮液是含有片状质点的例子。

高聚物分子常以长的线形直链或支链的形式存在。由于聚合物链的相互吸引或交联(共价键、氢键或范德华(van der waals）引力)，及链的缠绕，常使这些物质显示出相当大的机械强度和耐久性，而微粒状或片状的质点则不可能。

在自然界，线状聚合物在组织结构上起着重要的作用。植物生命主要是由纤维素构成的，动物生命则是由线形蛋白质构成的。例如，皮肤、肌腱与骨骼中的胶原，肌肉中的肌球蛋白与指甲、头发里的角蛋白.在体液中循环的所谓球蛋白，也就是由这种缠绕在一起的线形多肽链折叠起来所组成的球状微粒。

当质点相互聚集时，能形成许多不同的形状，它们不一定与质点的原形相符合。

二、分子的柔顺性

线形高聚合物分子由于环绕碳-碳键和其他键的旋转而显示出一定程度的柔顺性，在溶液中，这些分子的形状受热运动的影响，也在不断地发生变化，所以不能把它们看成是硬棒模型。在理论上，较好的处理方法是将它们作为无规线团看待，即使这样的模型也不是完全准确的。因为环绕着键的旋转不容许有完全的柔顺性，加之空间和体积的排它效应*也阻碍了真正无规构型的形成，所以从这些方面来看，溶解的线形聚合物分子的延伸程度将超过无规线团。聚合物-聚合物之间以及聚合物-溶剂之间作用力的相对大小也必须考虑。如果聚合物链段相互粘连，

---

*分子的占有体积可看作一种分子间的斥力，只有当这种斥力与分子间引力抵消时，才能将聚合物看作是理想的无规线团——译者注。

它就会比无规线团紧密，并有可能产生沉淀；相反，当聚合物链段因为强烈的溶剂化作用和（或）静力排斥作用而彼此离开时，则形成一个较松弛的无规线团。

三、溶剂化作用

胶体质点一般是溶剂化的，其厚度常约为1个分子层左右，这种与质点紧密相连的溶剂应该当作质点的一部分来看待。

有时，大量的溶剂由于质点聚集过程中的机械包裹而被固定，当大量絮状氢氧化物沉淀形成时就会发生这种现象。在长线形分子的溶液中，这个聚合物链可以发生物理或化学的交联，甚至形成机械的缠绕而成为一个连续的三维网络。如果所有溶剂均被机械性地包裹并且被固定在这种网络内，这时，体系从总体来说就成为固体状的，并且被称为凝胶。

四、多分散性和平均分子量

相对分子质量*和质点大小这两个名词仅当所研究的体系是单分散的时候，也就是当分子或质点都完全相似时，它们才有明确的意义。胶体体系通常是多分散性的，就是说，质点在特定样品中，其大小是不等的。要详细地决定相对分子量和质点大小的分布常常是不现实的，所以，我们只能采用一个并不十分完善的实验方法来获得它们的平均值。平均值这个名词的意义，与我们所测定的体系中各种分子或质点对体系性质所起的相对作用的大小有关。

渗透压具有依数性，它仅取决于溶质分子数目，用渗透压法测得的平均相对分子质量是

$$M_r(\text{数均}) = \frac{\Sigma n_i M_{r,i}}{\Sigma n_i} \qquad (1.1)$$

*以前称分子重量.

这里n_i是相对分子质量为$M_{r,i}$的分子数。

在绝大多数情况下，较大的质点对被测定体系的性质的作用也大些。若每个质点的作用与它的质量成正比（如在光散射中），那么，质均相对分子质量或质点质量就可用下式表示

$$M_r(\text{质均}) = \frac{\Sigma n_i M_{r,i}^2}{\Sigma n_i M_{r,i}} \tag{1.2}$$

对于任何多分散体系，M_r(质均)$>M_r$(数均)，仅当这个体系是单分散时，这两个平均值才吻合。故M_r(质均)与M_r(数均)之比是多分散性程度的衡量标志。

§1-4 胶体体系的制备与纯化

一、胶体分散体系

胶体物质的形成，基本上或是由于大块物质的分散，或是由于小分子或离子的聚集结果。

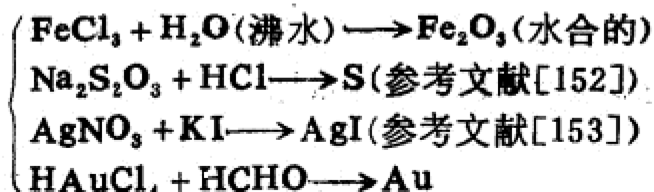
利用胶体磨来简单的研磨或利用超声波的方法使大块物质分散，通常不能产生极细的胶体粒子，这是由于小质点在机械力作用或在质点间相互吸引力作用下有再联合的倾向。在长时间的研磨后，质点大小的分布才能达到平衡状态。利用加入惰性稀释剂以减少研磨过程中质点互相接触的机会，或在表面活性物质作用下进行湿磨，这样均可获得较细的分散体系。作为这些技术中的首例，是制备质点尺寸粗大的硫溶胶。它是通过研磨硫和葡萄糖的混合物，将产生的粉末分散在水中，再用透析方法从溶胶中除去溶解的葡萄糖而获得的。

利用凝聚法制备溶胶，常可获得一种较高程度的分散体系。凝聚法首先形成以分子形式分散的过饱和溶液，然后再以细颗粒的形式沉淀出我们所需要的物质。可用各种不同的方法来达到这一目的，例如，用劣溶剂代替良溶剂，或用冷却及其他各

种化学反应方法。

粗的硫溶胶也能用下述方法制成：把硫磺的酒精或丙酮饱和溶液注入刚达沸点以下的水中，这样酒精和丙酮被蒸发，剩下与水不溶的硫磺就以胶体状态分散着。这种技术用来分散水介质中的蜡状物质是很方便的。

适当控制实验条件，利用化学反应产生溶胶的例子如下：



$FeCl_3 + H_2O$(沸水)$\longrightarrow Fe_2O_3$(水合的)
$Na_2S_2O_3 + HCl \longrightarrow S$(参考文献[152])
$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI$(参考文献[153])
$HAuCl_4 + HCHO \longrightarrow Au$

二、成核与生长

在沉淀过程中，新相的形成包括两个阶段：成核（结晶中心的形成）以及晶体的生长（稳定性暂不讨论）。这两种过程的相对速度决定了所形成质点的大小[20]，当成核的速度高而晶体生长的速度低时，就可以获得高度的分散体系。

开始成核的速度决定于发生相分离前所能达到的过饱和程度。当所用的物质溶解度很低时，溶胶就最容易制备。对于象碳酸钙一类溶解度的物质，如果让沉淀自行老化，小质点就有再溶解（见§4-1）并且在大质点上再结晶的倾向。

质点生长的速度主要取决于下列因素：

(1) 所能得到的物质质量。

(2) 介质粘度，它控制物质向质点表面扩散的速度。

(3) 物质的正确取向及与质点晶格相对应的难易程度。

(4) 抑制晶体生长的杂质在质点表面上的吸附情况。

(5) 质点与质点的聚结作用。

封魏曼（Von Weimam）于1908年利用下列反应



$Ba(CNS)_2 + MgSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Mg(CNS)_2$

研究了在酒精与水的混合物中所形成的硫酸钡沉淀的质点大小与试剂浓度的关系（如图 1-2 所示）。

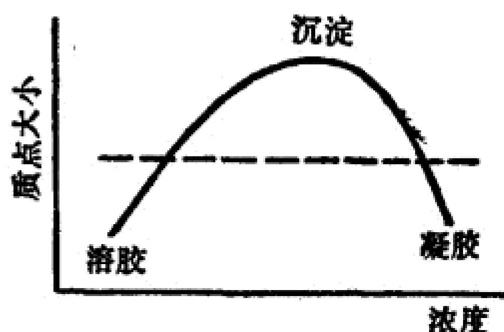


图1-2 质点大小与试剂浓度的关系（对微溶物质）

当浓度很低（$10^{-4}\sim10^{-3}$mol dm^{-3} 左右）时，其过饱和程度已经足以大量成核，而晶体生长受到物质供应的限制，因此，就形成了一种溶胶。在中等浓度（$10^{-2}\sim10^{-1}$mol dm^{-3} 左右）时，成核数量的增加不是很多，所以有较多的物质供晶体生长，且形成一种粗的可滤去的沉淀。当浓度很高（约 2～3 mol dm^{-3}）时，由于介质的粘度较大，故晶体生长的速度减慢，这样就有更多的时间大量成核和形成许多小质点。由于它们的密集性，硫酸钡质点有联结的倾向，分散体系将以一种半透明、半固体的凝胶状态出现。

关于分散体系的老化见§4-1。

三、单分散溶胶

一般用凝聚法制成的是多分散溶胶，这主要是因为新晶核形成和原有晶核长大是同时进行的，所以不同时间形成的晶核就长成不同大小的质点。为了检验这些理论的真实性，利用形成单分散体系的实验具有明显的优点。单分散体系的制备需要具备一定的条件，晶核的形成必须限制在刚形成溶胶时的相对短的时间内。这种情况有时可利用在过饱和溶液中撒播晶种得

到，也可以在一个快速爆发均匀成核的条件下获得。

齐格蒙梯（Zsigmondy）于1906年制备的近似单分散的金溶胶，就是一个播晶技术的例子。热的金氯酸稀溶液用碳酸钾中和，然后加入少量白磷，一部分金氯酸被还原成平均直径为1nm的高度分散的金溶胶，其余金氯酸就在有少量金粒的条件下被甲醛慢慢地还原。这就有效地避免了新晶核的生成，使第二阶段生成的金粒都积累在种子晶粒上，由于种子晶粒之间大小的绝对差异并不大，于是就制成了近似的单分散溶胶。通过控制第二阶段金氯酸被还原的量和第一阶段产生种子晶粒的数量，就可以制备出符合需要的金溶胶。

另外一个类似播晶技术的常用方法是利用乳液聚合（见§2-4，五）来制备单分散高分子乳胶。

用快速爆发均匀成核制成的单分散溶胶有：(*a*)硫溶胶[152]，混合非常稀的HCl和$Na_2S_2O_3$水溶液即可得到，如图1-3所示，图中*AB*线段表示过饱和迅速解除，*CD*区间表示全部硫质点生成；(*b*)溴化银溶胶[153]，通过控制热的溴化银饱和溶液的冷却速度即可得到；(*c*)溴化银溶胶和碘化银溶胶[154]，它们在有过量银离子或卤离子存在的条件下先形成络合物，再用水稀释该络合物溶液即可得到。在上述各种情况下，分散相的浓

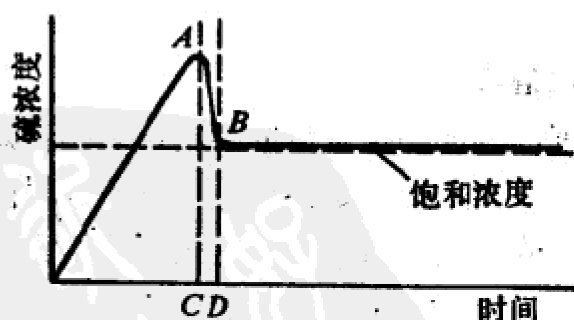


图1-3 $Na_2S_2O_3$和HCl在稀溶液中缓慢反应形成近似单分散的硫溶胶

度都是慢慢地通过饱和点而达到可大量成核的过饱和程度。由于分散相物质的产生较慢，故晶核的生长和过饱和溶液浓度的降低都被限制在很短的时间内，同时，量在大晶核开始生成以后，就很少有新的晶核再形成。于是，通过受扩散控制的过程使晶核均匀地生长而形成一种单分散溶胶。

用其他不同方法也可制得单分散的含水金属氧化物溶胶[21]和硅胶[154]。

四、高分子胶体

高分子物质的种类甚多，其中包括天然聚合物如蛋白质、纤维素、树胶与天然橡胶；天然聚合物的工业衍化物如羧甲基纤维素钠、人造纤维与硫化橡胶；以及合成的聚合物如聚乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、涤纶（聚乙烯对苯二甲酸酯）以及各种尼龙（聚己二酰己二胺），本书仅就其聚合作用的概貌作一般介绍，对于这些产物的制备、性质与用途等细节，读者可参阅有关专著。

高聚物包含巨大的分子，它们由类似的（但不一定相同的）单元（或单体）组成，由主价键联结起来。聚合反应既可在单体的体相中，也可在溶液中完成。乳液聚合是一种更先进的技术，它能对整个反应过程进行更全面的控制，这将在本节第五个问题中讨论。

聚合作用有两种不同类型：加聚聚合与缩聚聚合。

加聚作用并不使化学成分发生改变，通常只靠一种链锁机构来进行，典型的反应过程如下：

(1) 通过催化剂（引发剂），例如氧化物形成自由基。

(2) 链引发：例如 $\dot{R}$（自由基）和 $CH_2{=}CHX$（乙烯基单体）反应 $CH_2{=}CHX + \dot{R} \longrightarrow RCH_2{-}\dot{C}HX$。

(3) 链增长：$RCH_2{-}\dot{C}HX + CH_2{=}CHX \longrightarrow RCH_2{-}$

$CHX—CH_2—\dot{C}HX$ 等等，直到 $R(CH_2—CHX)_nCH_2—\dot{C}HX$（乙烯基聚合物）.

（4）链终止：有几种方式，例如杂质与活化链起作用，其他的或外加的激活链与原有激活链起作用，或者两个激活链之间发生歧化反应.

升高温度时，引发与终止速度增加，聚合速度随之增加，但聚合物的平均链长减少．增加催化剂的浓度可以使链长减少，因为这使反应混合物中有更多的点出现链引发反应.

缩聚作用是一种官能团之间的化学反应，在这种反应中伴有某种小分子消失，经常为水的消失．例如



$$xNH_2(CH_2)_6NH_2 + xCOOH(CH_2)_4COOH \longrightarrow H[NH(CH_2)_6NH$$

六亚甲基二胺　　　　己二酸　　　　尼龙66



$$CO(CH_2)_4CO]_xOH + (2x-1)H_2O$$

如果象上例中那样，单体为双官能团，则形成线状聚合物．单官能团的终止则使平均聚合度减少．多官能团的单体，如甘油和酞酸反应能够产生许多支化点，随即导致形成不可逆的网状结构（见第九章）．苯酚与甲醛的凝聚产物酚醛树脂是这种空间网络聚合物的一个例子．线状聚合物通常可溶于适宜的溶剂中并具有热塑性，即加热时软化但并不分解．相反，高度缩合网状聚合物通常是硬性的，几乎完全不溶解并且是热固性的，即它们可能在加热时软化并分解.

五、乳液聚合和高分子乳胶

胶体科学家特别感兴趣的聚合方法是乳液聚合.

在体相中进行聚合通常会遇到处理上的困难，除非聚合度是极其有限的．这些困难主要是由聚合反应的放热特性所引起

的，故必须进行有效冷却以避免高温反应带来的副作用（见§2-4，四）。即使聚合度不高，其所造成的反应物的高粘度也使搅拌和传热极端困难。

为获得分子量较高的聚合物，可用一种乳化体系来克服传热的困难，聚合热可以很快地消失在液相中，而且在反应过程中，体系的粘度变化极小。

利用以下物质形成水包油型乳状液，使乙烯基单体聚合的典型配方如下：

单体（例如苯乙烯）	25～50g
乳化剂（例如羧酸皂）	2～4g
引发剂（例如过硫酸钾）	0.5～1g
链传递剂(例如十二烷基硫醇)	0～0.2g
水	200g

乳状液维持在50～60℃之间，持续 4～6h，同时鼓入氮气泡。利用链传递剂可以将聚合物的相对分子量限制在 10^4 左右，否则将达到 10^5～10^6。

乳液聚合的机理相当复杂，其基本理论是哈金斯（Hark-ins）[12]最先提出的。在整个乳化体系中，单体分配于三个不同的相中：(*a*) 作为一种稳定的乳状液的液珠；(*b*)少量溶于水相；(*c*)加溶于皂的胶团之中（见§4-3），胶团环境对于聚合反应的引发似乎最为有利。单体的乳状液珠主要是作为一种储蓄器以提供物质，使之通过水相向聚合反应处的胶团扩散。当胶团长大时，胶团先从溶液中最后从液珠表面上吸附自由的乳化剂。因而乳化剂的作用就在于使聚合物的质点稳定。这种理论是从下面的实际观测结果得出的：(*a*)聚合速度以及最后形成的聚合物质点的数量主要取决于乳化剂的浓度；(*b*) 聚合物的数量可以远远超过最初出现的单体的液珠数量。

利用乳液聚合法可以制备含有球形聚合物质点（如聚苯乙烯乳胶）[23]~[25],[155]的单分散溶胶。用单分散溶胶作为模式体系来研究胶体性质的各个方面是特别有用的。制备种子溶胶时，其乳化剂浓度远远超过临界胶团浓度。当乳化剂浓度低于其临界胶团浓度时，则种子质点继续长大，但不再形成新的质点。

六、渗析与凝胶过滤

滤纸一般最多只能保留直径在 10^3nm 以上的质点，所以对胶体质点来说，它是可以通透的。

利用膜来分离胶体质点称为透析[26]。最常用的膜是由再生纤维素制作的，例如火棉胶（部分蒸发的硝化纤维素酒精乙醚溶液）、赛珞玢（Cellophane）和维斯金（Visking）。各种不同范围的孔径膜均可从市场上购得（通常以"肠衣"或"套管"的形式供应）。然而过滤质点的大小和膜孔径不能完全相应，因为膜的通透性还受到其他因素的影响。例如，当膜与质点电荷相同时可产生静电斥力，而当质点在滤膜上吸附时则造成孔眼的堵塞。

透析法对于从胶体溶液或分散体系中分离出其中所溶解的小分子时显得特别有用，例如从 AgI 溶胶中分离出 KNO_3 一类的外加电解质。这一过程可通过搅拌来加快，因为搅拌可以使扩散分子具有较高的跨膜浓度梯度；也可用不时更新外部液体的方法来加快（图1-4）。

超滤法是应用加压或抽吸，迫使溶剂与小质点通过滤膜而将大质点遗留下来的一种方法，膜通常夹在两个细网筛之间，或者是用烧结玻璃盘之类的多孔物来支承。超滤法的一个重要应用就是在海水脱盐[27]中的所谓"反渗透法"。

超滤法原理的另一个最有价值的发展是凝胶透过色层分离法[28]，它用于分离聚合物样品的组分并测定其相对分子量的分

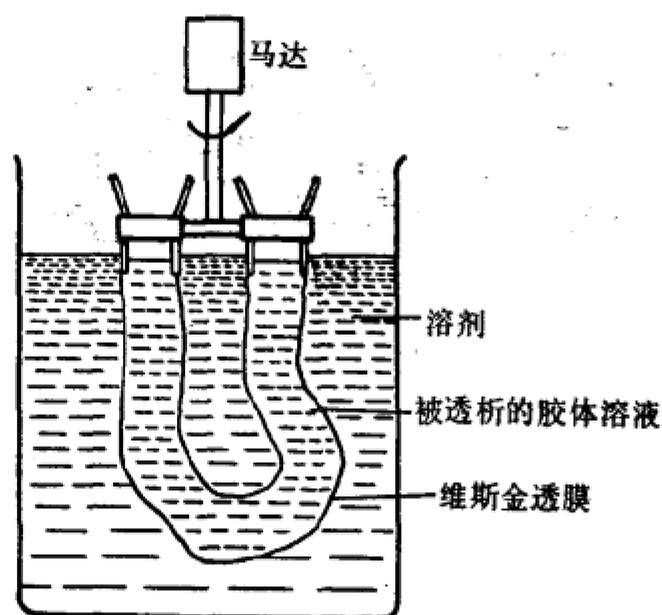


图1-4　简单透析装置

布. 实验装置通常由多孔小珠充满的色谱柱构成. 使用时施加压力迫使聚合物溶液通过该柱, 大的聚合物分子不易进入小珠孔中, 因而能相对较快地通过该柱, 而较小的聚合物分子由于可经小珠孔扩散, 因而通过该柱的时间较长. 洗提过的聚合物可以用测定流出液折射率的方法来检验与确定. 仪器是按已知的聚合物各级分来标定的, 这样就可确定停留时间与相对分子量之间的关系. 标定仪器用的聚合物各级分是用其他方法如渗透压法 (见§2-4)、光散射法 (见§3-1)或粘度法 (见§9-2) 已测定过的.

电渗析技术是透析法的进一步改进, 如图1-5所示. 将电场施加于支撑着膜的金属网上, 使小分子迅速透过膜, 扩散到外部, 与此同时, 胶体质点在另一侧富集. 如果它们在中间部位的底面沉积, 则称为电倾析.

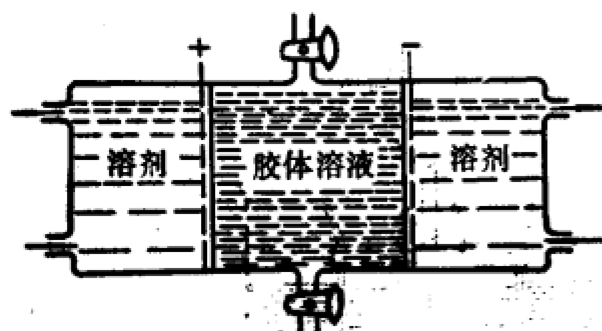


图1-5 电渗析

第二章　动力学性质

§2-1　液体介质中质点的运动

本章讨论分散于液体(特别是水)中的胶体分子或质点所产生的热运动,或受重力场(或离心力场)影响的运动.热运动在微观上表现为布朗(**Brown**)运动,在宏观上表现为扩散与渗透。重力场(或离心力场)是沉降现象的推动力.在测定分子或质点大小以及形状的技术中,都涉及到对这些简单性质的测定。

胶体质点在电场中的运动问题将在第七章中专门讨论。

在详细讨论这些动力学性质之前,有必要就液体中质点运动的一般规律进行一些概括的叙述。

一、沉降速度

设有一不带电的质点处于密度为 ρ 的液体中,质点的质量为m,比容为 v,则质点沉降时的推动力(或沉降力)为 $m(1-v\rho)g$,与质点的形状或溶剂化程度无关.式中 g 为当地的重力加速度(或离心力加速度),因子$(1-v\rho)$代表液体的浮力.液体对质点运动所施加的阻力随运动速度的增加而增加.设运动速度不是太快(胶体或稍大的质点通常如此),大致可认为,液体的阻力与质点的沉降速度成正比.在某一瞬间,当沉降推动力与液体阻力平衡时,其极限速度为 dx/dt,于是

$$m(1-v\rho)g=f\frac{dx}{dt} \tag{2.1}$$

式中,f 为质点在该介质中的摩擦系数。

对于球形质点,斯托克(**Stokes**)定律给出的摩擦系数为

$$f = 6\pi\eta a \tag{2.2}$$

式中，η 为介质的粘度，a 为质点的半径。

设 ρ_2 为处于溶解或分散状态的球形质点密度(即$\rho_2 = 1/v$)，于是

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_2 - \rho)g = 6\pi\eta a\frac{dx}{dt}$$

或

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g}{9\eta} \tag{2.3}$$

斯托克定律的导出作了如下假设：

(1) 球形质点的运动非常缓慢。

(2) 质点周围的液体介质延伸至无限远处——即在无限稀释的溶液或悬浮液中。

(3) 液体介质分子比质点的线度小，因此它是连续的。这一假设适用于胶体质点的运动而不适用于小分子或离子的运动，因为小分子或离子的大小与构成液体的分子相当。

对于球形胶体质点的沉降、扩散或电泳，其偏离斯托克定律的程度通常远远小于1%，因而可以忽略不计。

二、摩擦比

不对称质点的摩擦系数与质点的取向有关。在低速度下，由于偶然的扰动，质点的取向应该是随机分布的，同时，液体对于质点运动的阻力可用以各种可能取向的摩擦系数的平均值来表示。当质点的大小均匀时，摩擦系数随不对称程度的增加而增加。因为不对称质点以其端头朝着流动方向时，液体的阻力有所减少，但当质点以其侧面朝着流动方向时，则阻力大为增加，故平均阻力亦将增加。

质点的溶剂化（或在水溶液中的水化）也会增加其摩擦系数。

一个具有一定体积的干物质中的质点，只有在某一特定液体中，且当它处于未溶剂化的球形时，才具有最小的摩擦系数 f_0。因此，摩擦比 f/f_0（即实际摩擦系数与相应的未溶剂化的球的摩擦系数之比）是衡量质点的不对称性与溶剂化的一个综合指标。

针对蛋白质溶解的问题，翁克莱(Oncley)[29]曾经就具有不同对称度与不同水化程度的椭圆旋转体计算过各种摩擦比，得到的等值图（图2-1）显示出对于在给定的摩擦比条件下，

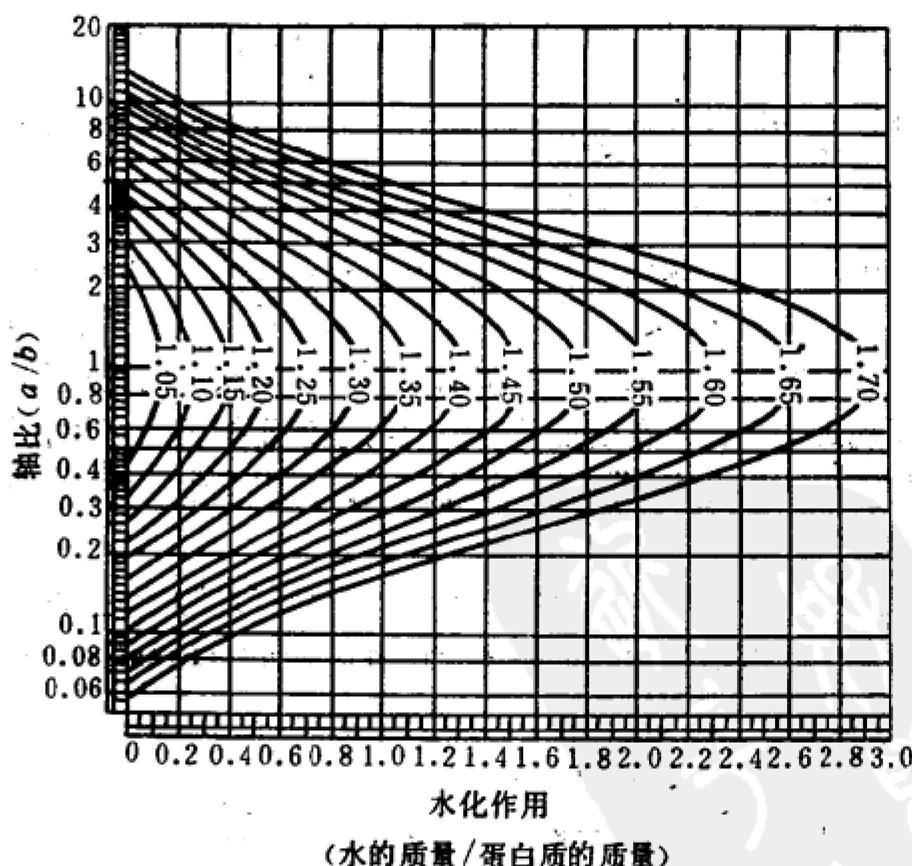


图2-1 在不同的摩擦比（等值线表示 f/f_0 值）条件下，质点的轴比与水化作用的关系[29]

质点的轴比与水化程度的关系。不对称性与水化作用分别作为单个因素的影响是无法确定的，除非另一个相关因素为已知。

§2-2 布朗运动与平移扩散

一、布朗运动

动力学理论的一个基本推论是在没有外力存在时，所有的悬浮质点，不论其大小，都有相同的平均平动能。任一质点的平均平动能均为 $\frac{3}{2}kT$，或沿给定轴方向为 $\frac{1}{2}kT$，即 $\frac{1}{2}m(dx/dt)^2=\frac{1}{2}kT$ 等，换言之，即质点的平均速度随质点质量的减小而增加。

由于质点无规撞击悬浮液的分子、其他质点和容器壁，使得质点运动的方向不断改变，每个质点沿着一个复杂而不规则的"之"字形路线运动。当质点大到能够观察到的程度时，这种无规运动被称为布朗运动，因植物学家布朗第一个用花粉颗粒悬浮于水中观察到这种现象而得名。质点越细，布朗运动越明显。

如果把布朗运动看成是三维的"无规行走"，那么质点在时间 t 中，沿指定轴的位移 $\bar{x}$ 可由爱因斯坦（Einstein）[30]方程给出

$$\bar{x}=(2Dt)^{1/2} \tag{2.4}$$

式中，D 为扩散系数（见§2-2，二，并参考表2-1）。

无规运动的理论有助于理解线性高聚物在溶液中的行为。柔顺的线性聚合物分子的各个链段经受着独立的热扰动，因而整个分子具有一种经常改变的某种无规构型（见§1-3）。对于一个完全柔顺而无规的链，由每个长度为 l 的 n 个链节构成，则

链的平均末端距为 $l(n)^{1/2}$ （参照上述爱因斯坦方程式）；如果相邻链节的夹角指定为109°28′(四面体角)，则链的末端距为 $l(2n)^{1/2}$。

悬浮物质的扩散系数与质点摩擦系数的关系由爱因斯坦的扩散定律给出

$$Df = kT \tag{2.5}$$

因此，对于球形质点

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \tag{2.6}$$

式中，N_A 为阿佛加得罗（Avogadro）常数，从而

$$\bar{x} = \left(\frac{RTt}{3\pi\eta a N_A}\right)^{1/2} \tag{2.7}$$

表2-1 水中不带电球形质点的扩散系数和布朗位移（20℃）

半径	$D_{20℃}$ (m^2s^{-1})	$\bar{x}$ (1h后)
1 nm	2.1×10^{-10}	1.23×10^{-3}m
10 nm	2.1×10^{-11}	3.90×10^{-4}m
10^2nm	2.1×10^{-12}	1.23×10^{-4}m
10^3nm	2.1×10^{-13}	3.90×10^{-5}m

裴林(Perrin)1908年曾研究过已知质点大小的经分馏的玛瑞脂和藤黄悬浮液的布朗位移（以及在重力下的沉降平衡，见§2-3)，所计算出的阿佛加得罗常数的数值在 $(5.5\sim8)\times10^{23}$ mol^{-1}的范围之内。此后的实验得出过更加接近于公认的N_A，其数值为 $6.02\times10^{23}mol^{-1}$。例如，斯维得伯格(Svedberg)于1911年对已知质点大小的金溶胶在超显微镜下进行观察，计算出 $N_A=6.09\times10^{23}mol^{-1}$。从观察布朗运动而获得的相当准确的阿佛加得罗常数为动力学理论提供了十分有益的证据。

分子或小质点所不断发生的浓度涨落也是布朗运动的结

果。因此，热力学第二定律仅适用于宏观运动。

二、平移扩散

扩散是分子从高浓度区向低浓度区迁移的行为，也是布朗运动的直接结果。

菲克（Fick）扩散定律（类似于热传导方程）说明，在dt时间内通过面积A朝x方向扩散的物质之量dm与该平面处的浓度梯度dc/dx成正比

$$dm = -DA\frac{dc}{dx}dt \tag{2.8}$$

式中的负号表示扩散是朝着浓度降低的方向进行的。

任一指定部位的浓度变化速度还可用完全等效的菲克第二定律来表达

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{2.9}$$

比例系数D称为扩散系数，它不是一个固定的而是与浓度的变化略有关系的常数。

式（2.4）与（2.5）可以从式（2.6）导出如下。

1．布朗位移方程式(2.4)

设浓度分别为c_1和c_2（$c_1>c_2$）的两个区被平面AB隔开（图2-2），并设给定质点在时间t内垂直于AB面的布朗位移为$\bar{x}$。每个质点进行“从左到右”或“从右到左”的位移机会是相等的，因此，在时间t内从左到右通过AB上单位面积的质点净量为

$$m = \frac{(c_1-c_2)\bar{x}}{2} = \frac{(c_1-c_2)\bar{x}^2}{2\bar{x}}$$

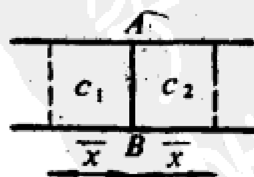


图 2-2

如果$\bar{x}$很小，则$\frac{c_1-c_2}{\bar{x}} = -\frac{dc}{dx}$，

于是

$$m = -\frac{1}{2}\frac{dc}{dx}\bar{x}^2 \tag{2.10}$$

根据式(2.8)，得出

$$m = -D\frac{dc}{dx}t \tag{2.11}$$

合并式（2.10）与（2.11），得式(2.4)。

2．扩散方程式（2.5）

一个质点为克服摩擦阻力 $f(dx/dt)$ 而移动距离 dx 所需作的功，等于其化学位的净变化

$$d\mu = kTd\ln c$$

即

$$f\frac{dx}{dt}dx = kTd\ln c$$

因此

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kT}{f}\frac{d\ln c}{dx} = \frac{KT}{fc}\frac{dc}{dx} \tag{2.12}$$

于是

$$-\frac{dm}{dt} = Ac\frac{dx}{dt}$$

将此式与式（2.8）合并后得出

$$c\frac{dx}{dt} = D\frac{dc}{dx} \tag{2.13}$$

再合并式（2.12）和（2.13），得式(2.5)。

对于球形质点的体系，$D = RT/6\pi\eta aN_A$，即 $D \propto 1/m^{1/3}$，式中m为质点的质量。对于包含不对称质点的体系，D相对地小一些（见表2-3）。由于 $D = kT/f$，故 D/D_0（式中D为扩散系数的实验值，D_0为等效的未溶剂化球体体系的扩散系数）为摩擦比 f/f_0 的倒数。电荷效应将在§2-3中讨论。

三、扩散系数的测定[31]

1．自由界面法

为研究自由扩散，必须在一个适当的扩散池中首先形成一个划分溶液与溶剂（或低浓度溶液）的清晰分界面，达到此目

的的最好方法之一是滑移法，如图 2-3 所示。界面可随毛玻璃法兰管的移动而分开，以便于光学观察，并可将一根极细的毛细管从顶上插入，轻轻地吸去已混合的液层，而使界面进一步清晰。

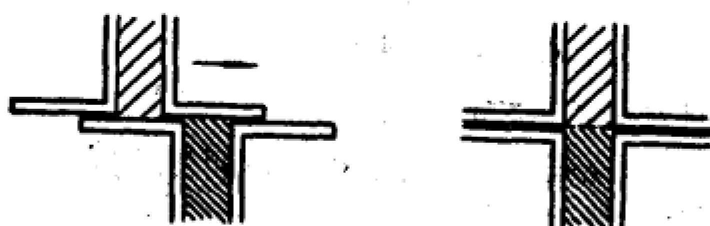


图2-3 在两种可混合的液体间，最初的清晰分界面的形成

实验开始时，先将上法兰管平推至与下管对齐的位置，这样使最初形成的界面非常清晰，然后开始自由扩散*。

在扩散进行中，浓度与浓度梯度的变化如图 2-4 所示。为了保证界面只是由于扩散而扩大，必须非常准确地控制温度（以防止对流），并且避免机械振动。对所有研究胶体体系的动力学方法而言，如何避免对流是一个普遍存在的问题。

通常用光学方法，如利用光的吸收（例如蛋白质溶液对紫外线的吸收）来测量浓度的变化，更常用的方法是纹影法或干涉法。这些用来测定液柱中浓度变化的光学方法（特别是各种形式的纹影技术），也常用在超离心技术及研究移动界面的电泳中。纹影法所根据的事实是，在具有不同折射率的两种透明液体的界面上，沿垂直于液柱方向所投射的光束将发生折射，这样所产生的阴影就显示出折射率的变化范围。光学系统的这一安排，便于使我们能用折射率梯度峰的图象来表示分界面情况。因为折射率的增加常与浓度的增加成正比，所以直接测定浓度梯度峰值即可。

---

*译者补充。

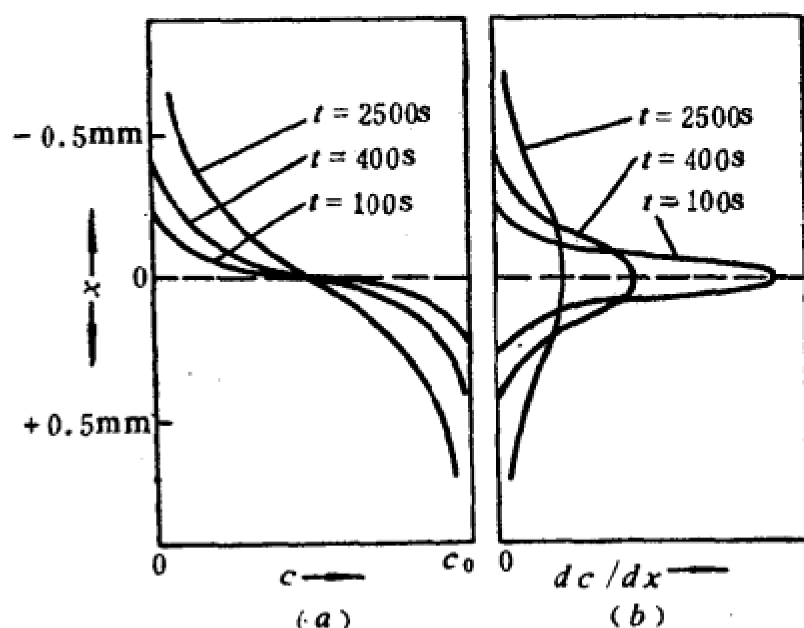


图2-4 已形成清晰边界层后不同时间内的分布

(*a*)浓度分布;(*b*)浓度梯度分布

(计算时,取$D=2.5\times10^{-11}m^2s^{-1}$)[31]

自由扩散的液柱必须足够长，才能使实验过程中两端的浓度始终保持不变。在此实验条件下,对单分散体系,通过解菲克方程可以证明，浓度梯度曲线具有高斯（Gaussian）分布曲线的形状

$$\frac{dc}{dx}=\frac{-c_0}{(4\pi Dt)^{1/2}}\exp(-x^2/4Dt) \qquad (2.14)$$

由此可以算出D。这种高斯分布曲线的形状对于多分散性不是很敏感，因此，一般情况下计算平均扩散系数是不太困难的。

2．多孔塞法

如图 2-5 所示，两种经常搅拌着的液体被一个烧结玻璃盘所分隔（高浓度的液体在上），玻璃盘的微孔直径为(5～15)×

10^3nm，玻璃盘孔中的液体因不受外界干扰而有效地被固定，因此，通过玻璃盘的溶质传递只能依靠扩散，其扩散程度可以用分析方法确定。

根据菲克第一定律，得出

$$\frac{dm}{dt}=\frac{-AD(c_1-c_2)}{l} \tag{2.15}$$

式中，A为微孔的截面积，l为孔的有效长度。

可用一种带有已知扩散系数的物质校准装置来测定A/l之比。

从实验手段上来说，此法比自由界面法略为优越，但其缺点是：(a) 采用与所研究物质具有不同相对分子量和（或）不同形状的物质来校准装置未必有效；(b) 微孔中残留的空气泡或孔壁吸附的扩散分子将使实验结果无效。

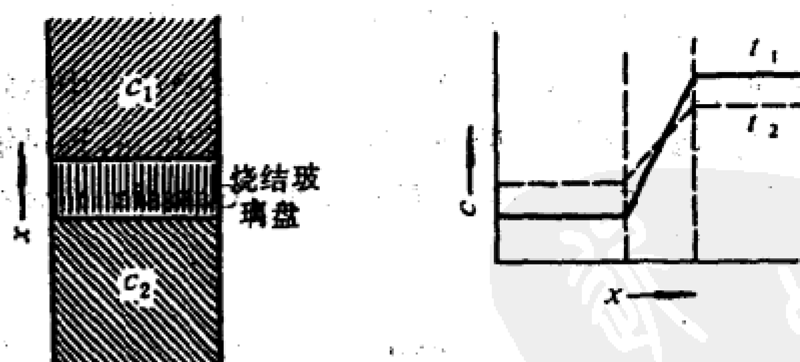


图2-5 多孔塞法

§2-3 超速离心法

对于含有较粗悬浮物的体系，如土壤与颜料，现在已有多种利用重力沉降来分离或测定体系中质点大小分布的实验方法（例如魏格纳（Weigner）管和奥登（Odén）天平）[16]~[18]。

天平法是一种进行沉降分析的常用方法。在此法中，随时间而沉积在天平盘上的质点被记录下来。产生重力沉降的质点大小，其下限约为 10^3nm。较小的胶体质点沉降速度缓慢，以致被扩散与对流的混合倾向所抵消（表 2-2）。

表2-2 密度为 $2gcm^{-3}$ 的不带电球体的重力沉降速度（20℃）

（按斯托克定律计算）

半径	沉降速度
1nm	$2.2\times10^{-12}ms^{-1}$
10nm	$2.2\times10^{-10}ms^{-1}$
10^2nm	$2.2\times10^{-8}ms^{-1}$
10^3nm	$2.2\times10^{-6}ms^{-1}$
10^4nm	$2.2\times10^{-4}ms^{-1}$

利用离心力代替重力可使沉降法的应用扩大到对胶体体系的研究中。这种方法对于研究生物物质（例如蛋白质、核酸与病毒等）[33]~[35]的特性特别有用。这时，施加于悬浮分子或质点的推动力变成 $m(1-v\rho)\omega^2x$，式中 ω 为角速度，x 为质点与旋转轴的距离。

所谓超离心机是一种高速离心机，它配备有适当的光学系统（通常用纹影镜片或干涉镜片，后者特别适用于低浓度体系）来记录沉降情况，还配备有消除对流与振动干扰的装置。样品贮藏在扇形小室中，小室安装在旋转体内（通常旋转体的直径约为 18cm），旋转体在含有低压氢气的恒温室中旋转。现已研究出好几种驱动旋转体的机械装置——这一领域的先驱者斯维得伯格曾采用一种油轮机，现在已被更简便而廉价的气动与电动装置所代替(图2-6)。

利用超离心机来研究悬浮胶体，可通过两个途径来实现。其一为速度法，在强的离心力场(约达4×10^5g)中，逐次测定由于胶体分子或质点沉积而产生的界面位移（图2-7）。其二为平衡法，在较弱的离心力场中，当沉降倾向与扩散倾向互相平衡时，即可获得整个样品的平衡质点分布。

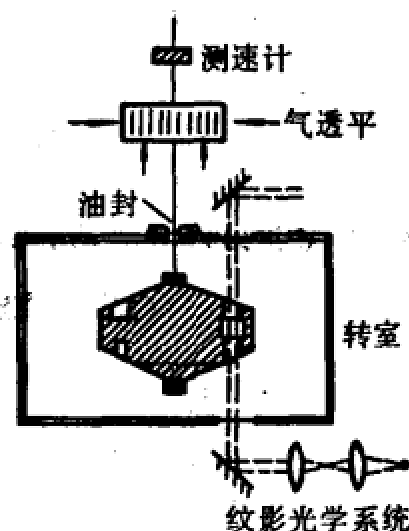


图2-6　气动超离心机原理图

一、沉降速度

当一个高分子在离心力场所获得的推动力等于悬浮介质的摩擦阻力时，则

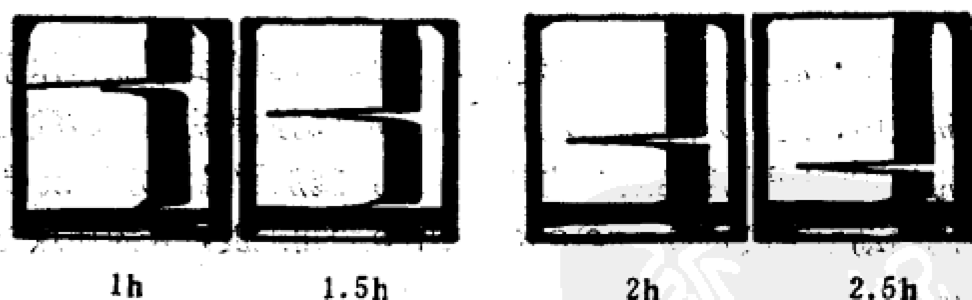


图2-7　鲎属铁血红蛋白单分散样品的沉降情况

（费尔帕-斯文森纹影法，1.8×10^4 rev min^{-1})[36]

$$m(1-v\rho)\omega^2x=f\frac{dx}{dt}$$

且因

$$Df=kT,$$

$$\frac{dx}{dt}=\frac{mD(1-v\rho)\omega^2x}{kT}=\frac{MD(1-v\rho)\omega^2x}{RT}$$

或

$$M=\frac{RTs}{D(1-v\rho)} \tag{2.16}$$

式中，M为分子量(未溶解的)，s 为沉降系数

$$s=\frac{dx/dt}{\omega^2 x}$$

积分后

$$s=\frac{\ln x_2/x_1}{\omega^2(t_2-t_1)} \tag{2.17}$$

式中，x_1 和 x_2 分别为在时间 t_1 和 t_2 中界面与旋转轴的距离，因此

$$M=\frac{RT\ln x_2/x_1}{D(1-v\rho)(t_2-t_1)\omega^2} \tag{2.18}$$

上式清楚地表明，必须测定适当的扩散系数，才能利用沉降速度的数据测定分子或质点的质量。由于沉降系数随浓度的降低而增加，所造成的沉降峰锐化，以致不能准确地测定扩散系数，因而需要借助其他的实验来进行。

在任何测定分子或质点质量的方法中，必须慎重地确保所研究的体系没有凝结现象，s、D 和 v 的值也都应按标准温度(通常是20℃)校正，并外推到零浓度。

在多分散体系中，既可观察到界面的加宽（除由于扩散的原因外），也可观察到代表各个级分的不同峰。所以沉降作用不能为胶体体系是否均匀提供明确的答案。例如，血清蛋白和血红蛋白的混合物，就沉降作用而言是均匀的，可是用电泳法却很容易把两种蛋白区分开来。

知道M与 v 后就可以计算 D_0，进而也就能够计算 D_0/D 的比值（摩擦比）了。

二、沉降平衡

设分子或质点在胶体溶液中流过面积A时的浓度为c，浓度梯度为 dc/dx，则沉降流速为 $cA(dx/dt)$，同时根据菲克第一定律，扩散流速为 $-DA(dc/dx)$，达到平衡时，净流速为零，则

$$c\frac{dx}{dt}=D\frac{dc}{dx}$$

又由于
$$\frac{dx}{dt}=\frac{MD(1-v\rho)\omega^2 x}{RT}$$

故
$$\frac{dc}{c}=\frac{\omega^2 M(1-v\rho)x dx}{RT}$$

积分后得
$$M=\frac{2RT\ln c_2/c_1}{\omega^2(1-v\rho)(x_2^2-x_1^2)} \tag{2.19}$$

式中，c_1 与 c_2 分别为距旋转轴 x_1 和 x_2 处的沉降平衡浓度。已假设沉降行为是理想的。

当达到沉降-扩散平衡状态后，就可以先确定距旋转轴不同位置的相对浓度，然后算出分子或质点的质量而不需知道扩散系数(因此也与质点的形状或是否溶剂化无关)。这种方法曾经用来研究过象糖那样的小分子（见表2-3）。

多分散性带来的复杂性反映在M随 x 而浮动的现象上。反之，当M不随 x 而变时，则反映出M在样品中的均匀性。

沉降平衡法的缺点在于，平衡的建立可能需时长达几天之久，这不仅造成一般的不便，且使避免对流扰动的问题更为突出。

根据对中间阶段溶质再分配的理论分析，艾柴贝尔德（Archibald）[156]提出了一种新的方法，这就是在沉降平衡实验的早期就进行定时测量，而不需要长期等待平衡的到达。从 s/D 可以算出

$$\frac{dc/dx'}{c'x'}=\frac{\omega^2 s}{D} \tag{2.20}$$

式中，dc/dx' 为液柱弯月面处的浓度梯度，c' 为该处的浓度，x' 为该处与旋转轴间的距离。

表2-3 蛋白质和其他物质在水溶液中的分子数据

名称	$\frac{S_{20°C}}{10^{-13}s}$	$\frac{D_{20°C}}{10^{-11}m^2s^{-1}}$	$\frac{v_{20°C}}{cm^3g^{-1}}$	$M_r(s)$	$M_r(e)$	$M_r(\pi)$	f/f_0	等电点(pH)*
尿素		129				60		
蔗糖		36				342		
核糖核酸酶	1.85	13.6	0.709	1.27×10^4	1.3×10^4		1.04	
肌红蛋白	2.04	11.3	0.741	1.69×10^4	1.75×10^4	1.7×10^4	1.11	7.0
肤蛋白	2.1	6.7	0.724	2.75×10^4	2.7×10^4		1.6	
β-乳球蛋白	3.1	7.3	0.751	4.1×10^4	3.8×10^4	3.5×10^4	1.26	5.2
卵白蛋白	3.55	7.8	0.749	4.4×10^4	4.05×10^4	4.5×10^4	1.16	4.55
马血红蛋白	4.48	6.3	0.749	6.8×10^4	6.8×10^4	6.7×10^4	1.24	6.9
马血清蛋白	4.46	6.1	0.478	7.0×10^4	6.8×10^4	7.3×10^4	1.27	4.8
马血清球蛋白	7.1	4.0	0.745	1.67×10^5	1.5×10^5	1.75×10^5	1.4	
纤维蛋白原	8.2	2.0	0.706	3.3×10^5			2.3	5.2
肌球蛋白	7.2	0.8	0.74	8.4×10^5			4.0	5.4
丛矮病毒	132	1.15	0.739	1.06×10^7			1.27	4.1
烟草花叶病毒	174	0.3	0.727	5.9×10^7			2.9	

$M_r(s)$=用沉降速度法测量的相对分子量
$M_r(e)$=用沉降平衡法测量的相对分子量
$M_r(\pi)$=用渗透压法测量的相对分子量
*测量是在20℃的醋酸盐和磷酸盐的缓冲剂中进行的，其离子强度为0.02molkg^{-1}.

三、电荷效应

当所研究的质点带有电荷时，其沉降和扩散就更复杂了．较小的反离子（见第七章）使沉降速度减慢，且滞后于沉降的胶体质点．通过加速反离子的运动和减慢胶体质点的运动，使建立起来的电势差又恢复至电中性状态．

扩散的情况则相反．较小的反离子比胶体质点扩散得快一些，这样拖曳着质点使之加快扩散．

这种效应可以用冲淡电解质浓度的办法来克服．这样，可能产生的电势就因大量反离子的微小位移而很快消失．

§2-4 渗 透 压

对依数性（即蒸气压降低、凝固点降低、沸点升高和渗透压）的测定是确定溶解物质相对分子量的标准方法．在这些性能中，渗透压是唯一研究高分子的有实际意义的性能．例如，设有1g相对分子量为5×10^4的高分子物质溶于$100cm^3$水中，假设为理想溶液，则

$$凝固点降低=\frac{K_f c}{M}=\frac{1.86\text{K kg mol}^{-1}\times10^{-2}}{50000\times10^{-3}\text{kg mol}^{-1}}$$

$$=0.00037\text{K}^*$$

20℃时

$$渗透压=\frac{10\text{kg m}^{-3}\times8.314\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times293\text{K}}{50000\times10^{-3}\text{kg mol}^{-1}}$$

$$=495\text{N m}^{-2}=5\text{cm}H_2O$$

上述凝固点降低值太小，不能用通常的办法准确测定，更重要的是，凝固点降低值对于少量相对分子量很小的杂质的存在又过

---

*原文误为0.0037，已改正——译者注．

于敏感；实际上，仅有 1mg 相对分子量为 50 的杂质就能使这个数值加倍。渗透压不仅提供了一个可测的效应，而且可以消除相对分子量很小的物质透过渗透膜的影响。

然而，对渗透压的测定仅局限于相对分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 的范围内。因为在 10^4 以下，可能给透过该分子的通透性膜的制造带来困难，而在 10^6 以上，因渗透压太小，故不能准确测定。

溶质与溶剂（或两种不同浓度的溶液）用半透膜分开，这种现象称为渗透——即半透膜可以使溶剂透过但不能使溶质透过。这时膜两侧的化学位不同（因此浓度不等），这就使溶剂分子通过半透膜而扩散。为平衡这种渗透流动，必须在溶液一侧施加外压，此压力称为渗透压。

渗透现象也在凝胶中发生并形成一种主要的肿胀机理。

溶液的渗透压Π通常用维里（Virial）方程表示

$$\Pi = cRT\left(\frac{1}{M} + B_2c + B_3c^2 + \cdots\right) \tag{2.21}$$

式中，c 为溶液的浓度，M 为溶质的摩尔质量，$B_2, B_3, \cdots$，为常数。因此

$$M = RT/\lim_{c \to 0}\Pi/c \tag{2.22}$$

象蛋白质那样紧密的高分子溶液与理想情况偏差较小，但线性聚合物溶液的偏差就相当大。这些偏差可用热力学[157],[158]方法处理，主要是用混合时的熵变来表示，实际的混合熵（特别是线性聚合物溶于良溶剂中时）比服从拉乌尔（Raoult）定律体系的理想混合熵大得多。这使得溶剂的活度小于理想情况——即表面上表现为聚合物溶液的浓度增加，而实际上是渗透压的增加。

所得到的相对分子量与形成溶液的溶质的溶剂化程度等因

素有关。对于多分散体系来说，可测量其数均分子量。

一、渗透压的测定

在制备半透膜与提高渗透压[37],[38]测试的灵敏度方面，前人作了大量的工作。

如果仅让溶液自行上升以达到其本身的平衡水平，将会出现以下问题：

(1) 当溶液体积很大时，如果让它在一个细管中上升，则液面可能对实验的温度变化过于敏感，以致降低了测量的可靠性。为此，必须对毛细管中液柱的升高数值进行校正。在研究水溶液时，常碰到弯月面粘滞的麻烦，这时我们可用表面张力低与润湿性好的液体，如甲苯或石油醚来作毛细管液体。

(2) 当溶液体积很小时，如果让它在粗管中上升，则溶液浓度将发生显著变化，从而大大延缓了平衡的到达（图2-8）。

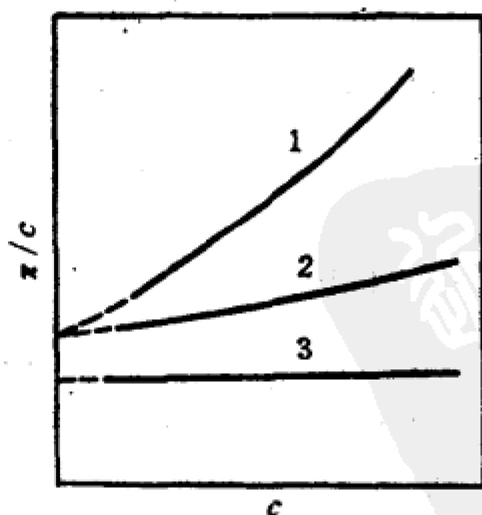


图2-8　折合渗透压与浓度的关系

1—线性高聚物在良溶剂中；2—线性高聚物在劣溶剂中；3—球蛋白的水溶液

为了克服这些困难，经常采用的方法是在预期的平衡位置上下反复调节液面，并绘出位置与时间的关系图。如果预期的

平衡位置估计十分准确，则绘出的两根曲线几乎接近于对称。然后取两根对称曲线和的一半与时间作图，在短时间内就能可靠地估计出平衡位置（图2-9）。这种方法允许使用较宽径的毛细管，但仍需良好的恒温装置和半透膜的稳固支撑。

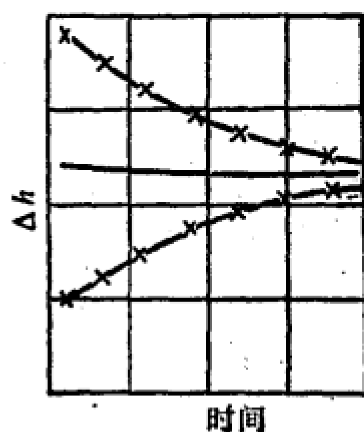
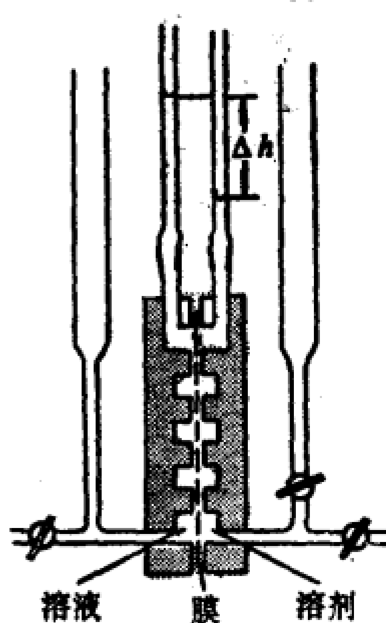
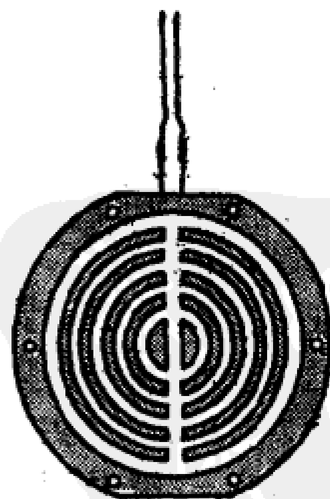


图2-9　用算术平均值计算渗透压

在福斯-米得（Fuoss-Mead）渗透计[159]中，半透膜被夹牢（同时也起密封作用）在两块精加工的不锈钢块之间，钢块上开有沟槽，以备引入少量溶剂与溶液之用（图2-10），由于膜的表面积与溶液体积之比很大（75cm²:15cm³），故能很



(a)



(b)

图2-10　福斯-米得渗透计示意图

(a)垂直剖面；(b)半个样品池内表面

快达到平衡．当半透膜很牢固，并且使用平均法时，测试时间可以远远小于1h．在此短时间内，半透膜可能对高分子稍有渗透，但不致引起严重误差．

不同的测试原理被应用于渗透天平（图2-11）．贮液渗透计小室悬挂在天平臂上，用称量法测定渗透压．仔细进行实验，特别是保持稳定的温度，就可获得精确度高于 0.01mm 的溶液的渗透压．因此，本法特别适用于低渗透压的测定．因为建立平衡所需的时间很长，故需采用某种动力学方法（例如平均法，或测定不同液压下的流速，然后外推至零流速的方法）．

二、唐南（Donnan）膜平衡

当溶液中既包含不扩散的也（不可避免地）包含可扩散的离子时，问题就复杂了．由吉布斯（Gibbs）预言，然后由唐南证实，当不扩散离子处于半透膜一侧时，达到平衡后，可扩散离子的分布是不均等的，它在不扩散离子这边要多一些．这种分布可根据热力学计算出来，而用动力学处理更简单些．

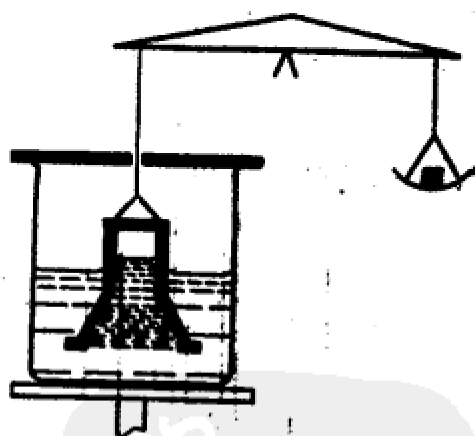


图2-11　渗透天平

举例说明，设等体积的蛋白质钠盐溶液与氯化钠溶液分别具有摩尔浓度 a 与 b，开始时被一个半透膜分开，如图2-12所示．为保持整体的电中性，Na^+ 离子与 Cl^- 离子必须成对地通过膜而扩散．其沿任一方向的扩散速度取决于一个 Na^+ 离子与一个 Cl^- 离子同时到达膜表面给定地点的几率．此几率与 Na^+ 离子和 Cl^- 离子浓度（确切地说是活度）的乘积成正比，于是

$$\text{从(1)到(2)的扩散速度} = k(a+x)x$$

$$\text{从(2)到(1)的扩散速度} = k(b-x)^2$$

在平衡时，二者相等，即

$$(a+x)x = (b-x)^2 \qquad \text{或} \quad x = \frac{b^2}{a+2b}$$

平衡时，(1)室与(2)室中可扩散离子的浓度分别为$(a+2x)$和$2(b-x)$，故(1)室中的净浓度为$(a-2b+4x)$；代入x，得出过量离子的浓度为$a^2/(a+2b)$。

	(1)	(2)
初始浓度	$Na^+=a$ $Pr^-=a$	$Na^+=b$ $Cl^-=b$
平衡浓度	$Na^+=a+x$ $Pr^-=a$ $Cl^-=x$	$Na^+=b-x$ $Cl^-=b-x$

图2-12 唐南膜平衡

显然，对带电的胶体质点溶液（如蛋白质）的渗透压的测量结果是不真实的，除非注意到消除和校正唐南效应。在蛋白质等电点的pH下进行实验可消除唐南效应，但又可能因蛋白质的凝固而带来新的误差。在盐浓度较高而蛋白质浓度较低时会使比例$a^2/(a+2b)$变小，而使唐南效应得以消除。

§2-5 旋转的布朗运动

除平移的布朗运动外，悬浮的分子或质点也进行绕轴的无规旋转运动，因此，在缺乏定向力的情况下，它们处于无规取向状态。旋转扩散系数可以根据所研究分子或质点的大小与形

状来确定[32]（旋转的椭球体有两个围绕主轴旋转的扩散系数）。

在定向力的影响下产生了不对称质点的部分队列，这表明作用于质点上的定向力与质点的旋转扩散已取得平衡。因而体系变为各向异性。研究由这种质点队列化所引起的各种物理性能的变化，就可以作出有关质点线度的论断。

一、流线双折射[39]

当样品处于很高的速度梯度下，例如在同心圆筒粘度计中（图2-13），所引起的分子或质点的队列化，可使本来各向同性的溶液具有双折射性。由此推理，双折射的强度与旋转扩散系数有关，因此，与分子或质点的线度也有关。

在某些情况（例如氢氧化铁溶胶）下，利用电场或磁场的定向作用也可以产生双折射。

二、高频分散作用

当含有偶极分子的溶液置于电极之中，并承受交流电时，这些分子趋向于与电流作同相旋转，因而增加了溶液的介电系数。当频率增加时，这些偶极分子就越来越难克服介质的粘性阻力，以迅速地保持与电流的同相关系，同时介电系数也或多或少地作阶梯形下降。每一个使介电系数发生显著变化的特殊频率都与原子围绕一个特定轴旋转所需的时间有关，因此也与相应的旋转扩散系数有关。

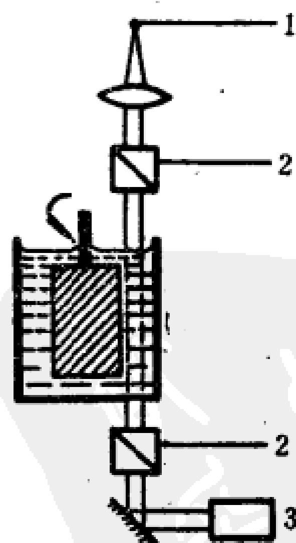


图2-13 观察流线双折射的装置
1—单色光源；2—尼科耳正交棱镜；3—观察望远镜

第三章 光学性质

§3-1 光散射[40]~[42]

当一束光投射到胶体溶液或分散体系中时，其中一部分光被吸收(若一定波长的光被吸收时，溶液就产生颜色)，另一部分光被散射，剩余的光则不受干扰地透过样品。当入射光照射到原子上时，其电子云作周期性振荡，可把这种原子作为辐射散射光的次级光源。

一、丁达尔(Tyndall)效应——浊度

各种物质都具有不同程度的散射光能力(丁达尔效应)。与许多胶体分散体系有关的明显的浊度是一种强光散射的结果。太阳光由于被尘粒散射，人们可以从侧面看见它。某些大分子溶液看来似乎是清澈的，但实际上是稍微混浊的，这是由于溶剂的密度涨落和溶质的浓度涨落所引起的微弱光散射*的结果。只有完全均匀的体系才不发生光散射。因此，即使是纯液体和无尘气体也有极轻微的混浊。

物质的浊度可用下式表示

$$I_t/I_0 = \exp(-\tau l) \tag{3.1}$$

式中，I_0 为入射光强度，I_t 为透射光强度，l 为样品长度，τ 为浊度。

二、散射光的测量

胶体体系所散射的光强、偏振和角向分布均取决于散射质点的大小与形状、质点间的相互作用以及质点与分散介质间的

*译者补充.

折射率差异。因此，光散射的测量对于测定质点的大小、形状和相互间的作用有很大的价值。同时，光散射在研究胶体分散体系、缔合胶体以及天然与合成的大分子溶液等方面也获得了广泛应用。

与测量质点大小的其他技术相比，光散射法有下列优点：

(1) 读数是绝对的，不需要定标。

(2) 测量几乎是立刻完成的，宜于作快速研究。

(3) 通常对所研究的体系不产生明显的干扰。

(4) 测量所涉及的质点数很多，故对多分散体系样品的取样代表性强。

可以直接对胶体溶液或低浊度的分散体系所散射的光强进行测量。一般将检测光电管装在旋转臂上，以便能在几个角度上测量散射光。此外，还配有观察散射光偏振状态的偏振片(见图3-1)。当散射光透过稍微混浊的样品时，其本身的衰减可忽略不计，因而透射光强可与入射光强相比较。

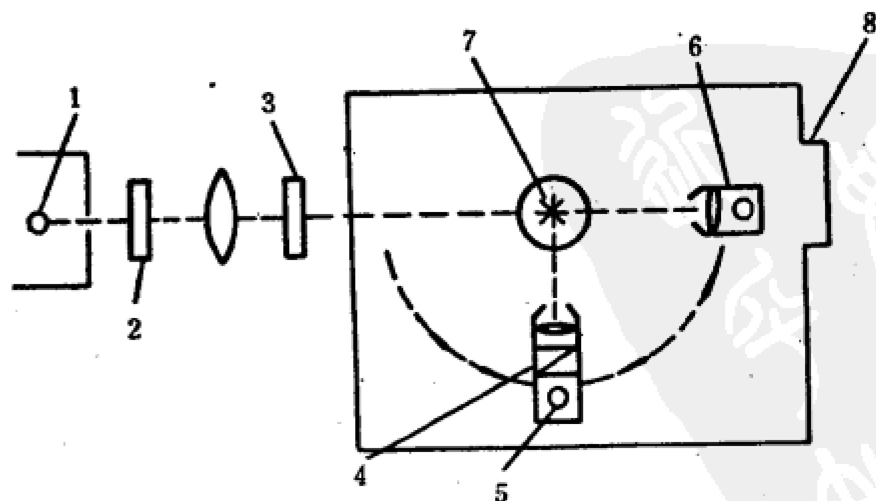


图3-1 散射光的测量

1—光源；2—单色滤镜；3—中性滤镜；4—尼科耳棱镜；5—光电倍增管；6—参比光电倍增管；7—样品；8—光阱

光散射的测量原理虽然简单，但在实验中还存在一些困难，最明显的是样品不能含有类似灰尘这样的杂质，因为这种较大的尘粒会产生强烈的散射而导致严重的误差。

光散射理论

由单个质点引起的光散射可分为三类：

(1) 雷莱(Rayleigh)散射——散射质点小到足以作为散射光的点光源。

(2) 德拜(Debye)散射——散射质点大，但与分散介质的折射率差别小。

(3) 梅耶(Mie)散射——散射质点大，而且与分散介质的折射率差别显著。

三、小质点散射

雷莱(1871)把光的电磁理论应用于气体介质中时，在不吸收(绝缘)的小球形质点的模型基础上，建立了光散射理论。当光强为 I_0、波长为 λ 的电磁波投射到具有极化率为 α 的小质点上(约 $<\lambda/20$)时，就诱发了振荡偶极子。于是，这种质点就作为一个次级光源，发射出与入射光相同波长的散射光。对非偏振入射光来说，离光散射质点为 r，与入射光成 θ 角处的光强 I_θ 由下式得出

$$\frac{I_\theta r^2}{I_0}=\frac{8\pi^4\alpha^2}{\lambda^4}(1+\cos^2\theta)=R_\theta(1+\cos^2\theta) \qquad (3.2)$$

$R_\theta(1+\cos^2\theta)$ 项中的 R_θ 称为雷莱比*，$(1+\cos^2\theta)$ 项中的 1 为散射光的垂直偏振分量，$\cos^2\theta$ 为水平偏振分量(图3-2)。

因为散射光强与 $1/\lambda^4$ 成正比，所以被散射的蓝光 ($\lambda\approx 450$ nm) 就远大于被散射的红光 ($\lambda\approx 650$nm)。当入射光为白色时，从侧面观察散射物质显蓝色，但对着它观察时则呈红色。在自

*原文误为"$R_\theta(1+\cos^2\theta)$项称为雷莱比"，已改正——译者注。

然现象中，例如天空、烟草烟雾和稀牛奶等均呈蓝色，而朝阳

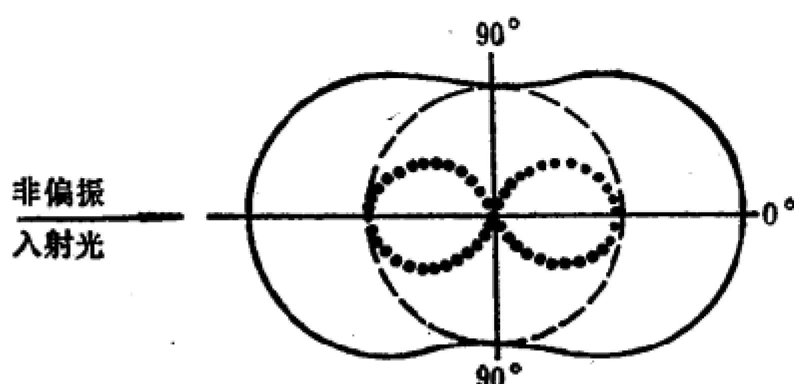


图3-2　小质点散射光的辐射包络面

点线—水平偏振分量；虚线—垂直偏振分量；实线—总散射光

与夕照则呈红黄色。

四、质点间的干扰

假若散射光源互相靠近并且有规则地分开，如同晶格那样，散射光波间就存在着有规则的相位关系（相干散射），从而发生了近于完全的“相消干涉”，即所产生的散射光强几乎为零。当散射光源是无规排列时，如气体、纯液体、稀溶液或分散体系实际上都是这样，它们之间没有明确的相位关系（不相干散射），故散射光波间的“相消干涉”是不完全的。

在散射光源互不干扰的体系中（散射光的点光源完全无规分布），散射光波间相消或相长干涉的几率是相等的，散射均的振幅加强或抵消也是无规的，于是（与布朗平移运动相似，见§2-2），总散射光的振幅正比于散射质点数的平方根。因为光强与其振幅的平方成正比，所以散射光的总强度与质点数也成正比。

五、光散射法测定相对分子量

如果一个散射质点各个方向的线度均小于$\lambda/20$，则从质点

不同部位发射出的散射光波之相位差不会超过$\lambda/10$，那么散射光的振幅便可以迭加。因此，从这个散射质点发射出的散射光总振幅就正比于质点上散射点的数目，即正比于它的体积，也就是正比于它的质量；其散射光的总强度正比于质点质量的平方。由此可知，对于含有n个质量为m的质点的无规分散体系，其散射光的总强度便正比于nm^2，又因nm正比于分散相的浓度c，故散射光的总强度就正比于分散相的浓度与质量的乘积cm。

另一种(等效的)解决办法是采用所谓涨落理论，这种理论把散射光看作是浓度涨落现象的结果，由于分子无规运动而造成折射率的变动(见§2-2)。根据这种理论，德拜[160]对大分子稀溶液的上述关系导出如下定量表达式

$$\frac{Hc}{\tau}=\frac{1}{M}+2Bc$$

也就是
$$\frac{Hc}{\tau}\to\frac{1}{M}\ (c\to 0) \tag{3.3}$$

式中，τ是溶液的浊度，M是溶质的摩尔质量，B与式(2.21)中的B_2相同，H是常数，如下式

$$H=\frac{32\pi^3 n_0^2}{3N_A\lambda_0^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \tag{3.4}$$

式中，n_0是溶剂的折射率，n是溶液的折射率，λ_0是入射光波在真空中的波长(即$\lambda_0=n\lambda$，式中λ是入射光在溶液中的波长)。τ是根据已知角度(通常是90°或0°)的散射光强计算的。在立体角4π范围内求$Rd\omega$的总和，即可导出下式*

$$\tau=\frac{16\pi}{3}R_{90^\circ} \tag{3.5}$$

*原文此句较难理解．实际上可将式(3.2)代入τ的定义式，$\tau=\int_0^\pi\frac{I_\theta}{I_0}dA$，而求得式(3.5)．其中球面上的微分面积为$dA=2\pi r\sin\theta(rd\theta)$——译者注．

式中，R（见式（3.2）定义）在此处与单位体积溶液中的原始散射有关。

$$\frac{Kc}{R_{90^\circ}} \to \frac{1}{M} (c \to 0) \tag{3.6}$$

式中
$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \tag{3.7}$$

dn/dc 可用差热分析仪精确测至小数点后第六位。

与渗透压法相反，随着质点线度的增大，光散射逐渐较易测量。对于球形质点，德拜方程适用的上限是质点直径约为 $\lambda/20$（即 20～25nm，也就是 $\lambda_0 \approx 600$nm或$\lambda_{水} \approx 450$nm；或相对分子量为 10^7 数量级）。对于非对称质点，这个上限要低一些。但若对此理论略加修改，则可用光散射法研究大得多的质点体系。由此便可测出多分散体系的质均分子量。

六、大质点散射

当质点中有一个以上的线度超过 $\lambda/20$ 时，运用光散射理论就变得复杂了。这样的质点不能看作是散射光的点光源，此时必须考虑在同一质点的不同部位上产生的散射光的相消干涉。这种质点内部的相消干涉在正前方（$\theta = 0°$）等于零（图3-3）。当球形质点的直径为 $\lambda/4$（即总光程差为 $\lambda/2$）时，前后来回的散射光波之间发生消光，因此，这种质点的辐射包络面是不对称的，其正向散射光的强度大于反向散射光的强度。

当质点的折射率与悬浮介质的折射率有明显差异，且质点的一个线度约大于 $\lambda/4$ 时，在不同角度上可观察到散射光的最大值和最小值，而在中间角度上可能发生消光。其出现最大值和最小值的角度取决于波长的长短，因此，当入射白光通过适当的单分散体系时，就可能观察到光谱的色序（称为高级丁达尔光谱）。



图3-3

(a)大质点散射；(b)球形质点光散射的辐射包络面($x=0.8$, $m=1.25$)

梅耶曾在1908年详细阐述了球形质点光散射的通用定量理论，即在不同角度上散射光的强度m（质点与其分散介质的折射率之比）和参数$x=2\pi r/\lambda$有关。梅耶理论已由甘斯（Gans）推广到某些非球形质点体系。梅耶理论的主要论点已被拉摩（La Mer）和巴勒斯（Barnes）[161]的测试所验证，其方法是测量半径为300～600nm质点的单分散硫溶胶在不同角度的光散射。

由于正向光散射($\theta=0°$)没有受到质点内部的干涉，所以，正向散射光的强度正比于质点质量的平方。把胶体溶液或分散体系的光散射强度作为角度与浓度的函数，将角度与浓度外推至零，就可从德拜方程计算出较大质点的分子量。这种外推法是通过以Kc/R_θ和$\sin^2(\theta/2)+kc$作图求得的（见图3-4），k是一个任选常数，它有利于作图时将各点适当分开。

$$\frac{Kc}{R_\theta}\to\frac{1}{M}\quad(c\to0,\quad\theta\to0)\tag{3.8}$$

若质点太小，在不同角度上不能找到散射光的极大值和极

小值，则可用非对称散射法来研究(通常用在45°和135°时散射光强的比值表示)。散射的不对称程度表示质点的扩展程度与波长λ之比。如果分子或质点的大小为已知，则可由此得知棒状质点的轴比或柔性线性高分子的卷曲程度。

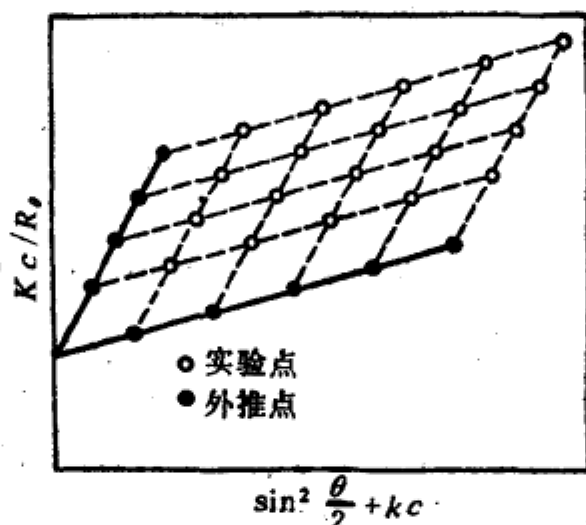


图3-4　齐默(Zimm)图[162]

随着高速计算机的出现，近十年来，在应用光散射研究胶体体系的特征方面有了很大的发展。这方面的结果可参见斯特西(Stacey, 1956)[40](见§3-2)和克尔克(Kerker, 1969)[41](见§4-2)有关光散射的著作。前作者由于计算的工作量太大，只能报导几种光散射的理论模型，而后者报导的光散射模型却如此之多，以致"难于用一般表格形式处理，更不用说用文字来发表"。

§3-2　光学和电子显微技术

一、光学显微镜　分辨率

胶体质点由于线度太小而不能直接用显微镜观察。光学显

微镜的分辨率（即两个物象能分别清楚地辨别而不混为一体的最小距离）主要受照明光波长 λ 的限制。分辨率极限 δ 可用下式表示

$$\delta = \lambda / 2n \sin\alpha \tag{3.9}$$

式中，α 为角孔径(物镜对物体所形成的张角的一半)，n 为物体与物镜间介质的折射率，$n\sin\alpha$ 为给定浸没介质下物镜的数值孔径。

光学显微镜的数值孔径通常小于 1．油镜头在光波波长为 600nm 时，其数值孔径可达 1.5，这时分辨率的极限为 200nm (0.2μm) 左右。由于人眼能容易地区分两个相距约0.2mm(200μm)的物体，所以，即使用构造良好的、放大率超过1000倍的光学显微镜也没有什么好处。因为放大更多的倍数只能增加图象的大小而不增加其清晰度。

由于其数值孔径较大，光学显微镜的焦深相对较浅（当放大 100 倍时，其值约为 10μm；当放大 1000 倍时，其值约为 1μm)，然而这并不总是一个技术上的缺点。例如在微电泳时(见§7-2)，这种浅焦深能使我们观察到电泳池中位置确凿、形象清晰的质点。

当质点直径小于 2×10^3nm 时，用光学显微镜测量质点的大小，尽管其分辨极限值比它大10倍以上，仍然可能导致严重的误差(见表3-1)。

除了分辨能力的问题以外，某物体的能见度还受物体与其周围背景间之光学对比度的限制。

在研究胶体体系时，对于克服光学显微镜的能力限制，特别有应用价值的两种技术是电子显微技术[43]~[47]和暗场显微技术。前者的分辨极限大大提高，后者观察所需之最小对比度

表3-1 用光学显微镜[16]测得的球形质点直径

实际直径(10^3nm)	视觉估测直径(10^3nm)
1.0	1.13
0.5	0.68
≤0.2	0.5

则大为降低。

二、透射电子显微镜

为了增加显微镜的分辨能力，以便直接观察胶体（和更小的）物质，所用辐射光的波长应大大低于可见光的波长。现在已能产生波长为0.01nm的电子光束，它可用电场或磁场聚焦，其作用与透镜相当。电子显微镜的分辨率所受到的限制，与其说是来自于辐射波长方面，不如说是来自于稳定高压电源和矫正透镜象差的技术困难方面。因此，目前只能用数值孔径小于0.01的透镜。借助于电子计算机以消去“噪声”后，分辨率可达0.2nm，此数值与原子的线度相近。尽管分辨率高，单个原子由于其位置的快速波动，看起来仍然是模糊的。

透射电子显微镜适用于测量直径约$1\sim5\times10^3$nm的质点，由于用直接计算的方法来计算放大率颇为复杂，故通常用规格化了的聚苯乙烯乳胶质点或绕射光栅来进行标定(图3-5)。

电子显微镜在胶体系统中的应用也有一定的限制，因为电子只能在高度真空中无阻碍地行进，所以，任何含有蒸气压的系统必须预先彻底干燥后才能用电子显微镜观察。这种预处理可能对样品有影响而造成假象。另外，若样品在电子束投射下缺乏稳定性也可形成假象。

将少量被研究物质沉积在一个可以透过电子的塑料或碳膜(10～20nm厚)上，该膜被支撑在一个铜丝网上。样品散射电

子到视野以外，其最后图象可以在荧光屏上显现。散射量决定于样品的厚度和构成样品的原子的原子序数。所以电子透过有机物就相对多些，其与支撑背景的对比度也小些。反之，含有重金属原子的物质制成的样品效果就好些。

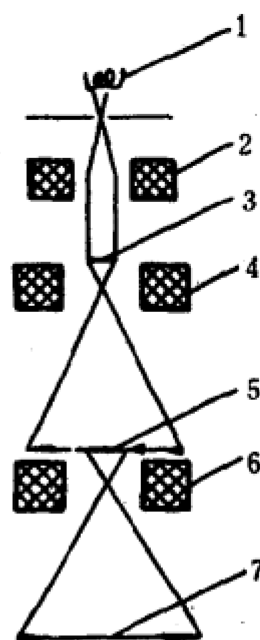


图3-5　透射电镜示意图

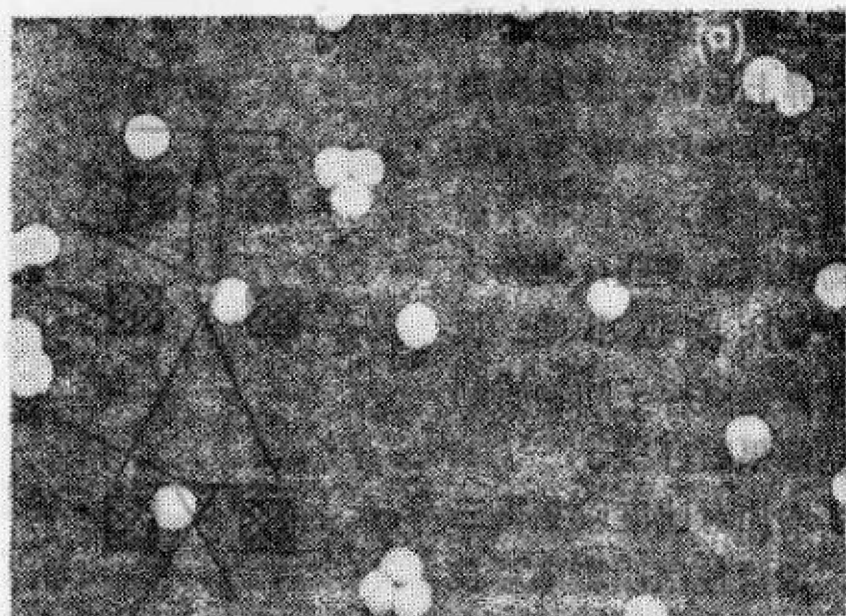
1—电子源；2—聚光镜；3—样品；4—物镜；5—中间象；6—投射镜；7—最后象

为了增加对比度以获得三维效果，通常使用阴影成形技术。将一种重金属（如金）在真空中按一定角度蒸发到样品上去，以产生侧照效应（见图3-6）。从阴影的角度和长度，就可构成样品的三维图象。如在两个成直角的方向上对样品进行轻度成形，则可获得更好的图象。

为观察表面结构，最好的方法是使用复制型技术。方法之一是将样品沉积到一个刚刚剥开的云母表面上，再用真空蒸发镀上碳膜(或所需的一种重金属)，将样品包埋住，然后置于水面上。待薄膜离开云母，再用适当的溶剂溶去质点后，将所形成的复制品装在铜网上，即可供观察之用。

三、扫描电子显微镜

扫描电子显微镜是使用一中等能量的微电子束，以一连串平行的轨迹对样品进行扫描，与样品相互作用，从而产生各种不同的信号。包括二次电子发射(SEE)，背散射电子(BSE)，阴极发光和X-射线，都可(根据它们各自的特性)检测出来，显



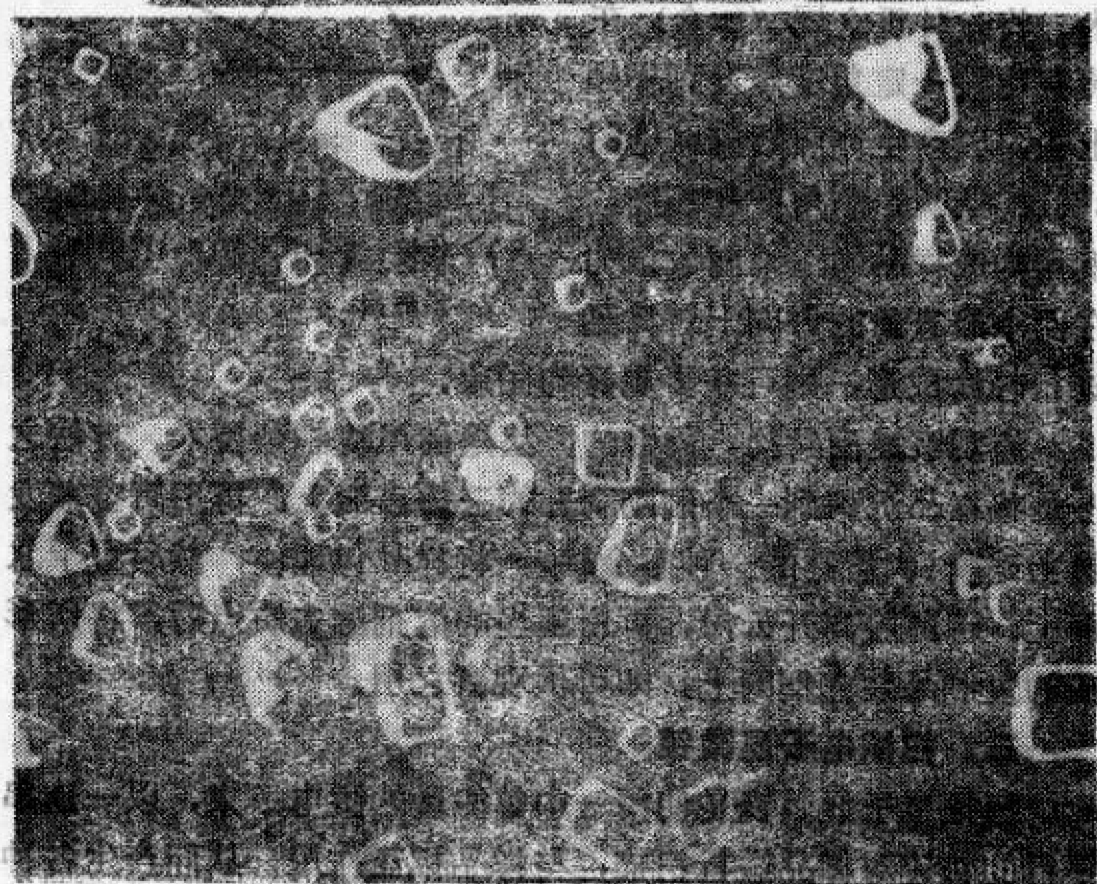


图3-6 电子显微镜摄像

(*a*) 带阴影的聚苯乙烯乳胶质点（×50000）；
(*b*) 带阴影的氯化银质点（×15000）；

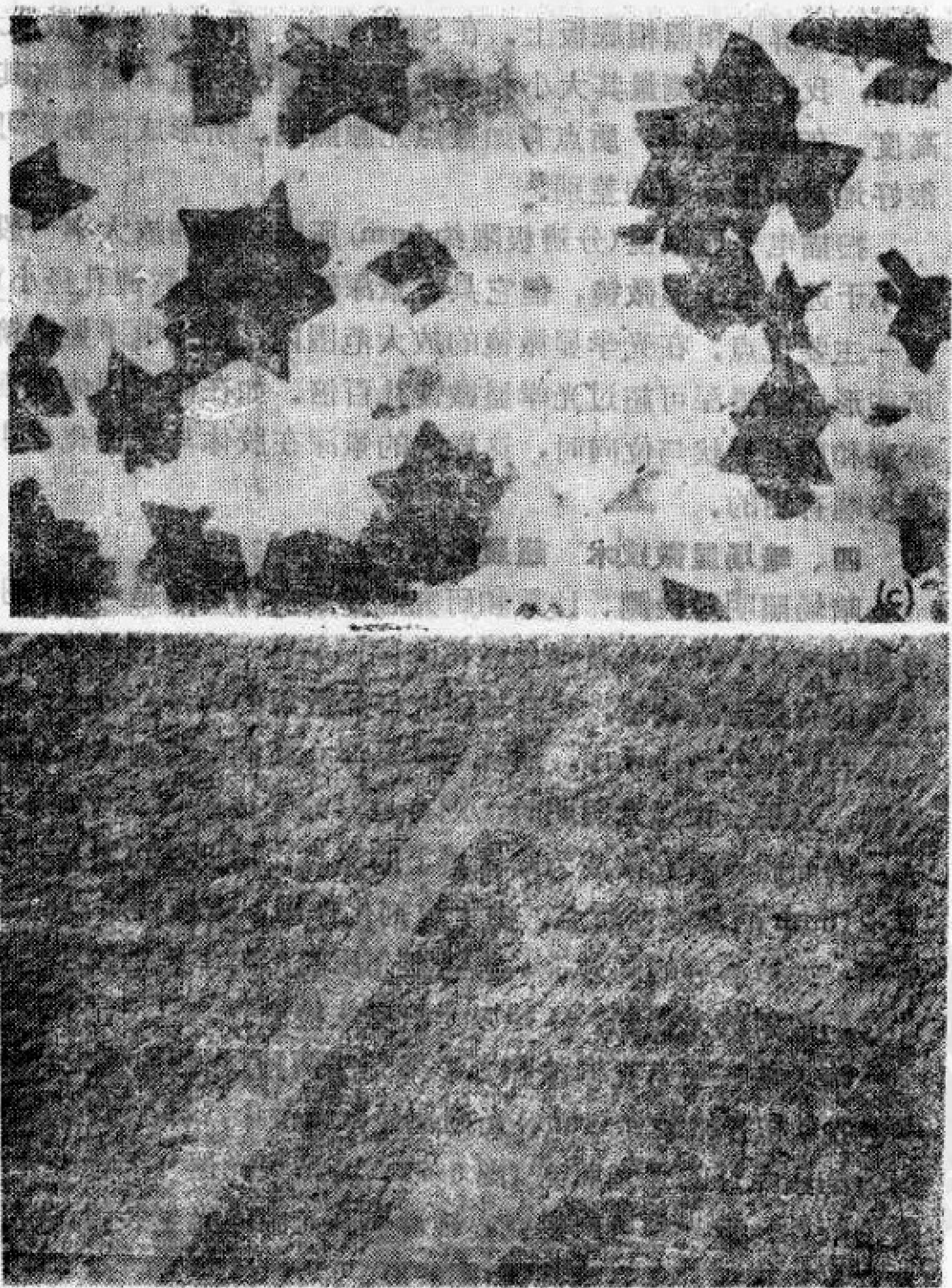


图3-6　电子显微镜摄像

（*c*）氢氧化铝的晶体小片（×5000）；

（*d*）一个腐蚀后的铜表面复型（×5600）.

示在荧光屏上和照相底板上。在SEE象中，质点有如被散光照明，我们可以测量其大小和研究其聚集情况，但不能觉察其高度。在BSE象中，质点有如被点光源照明，所形成的阴影可很好地显示出高度的差别。

扫描电子显微镜(分辨极限约5nm)所能达到的放大率一般虽小于透射电子显微镜，但它具有景深较大(由于数值孔径小)这一主要优点。在光学显微镜的放大范围内，扫描电子显微镜所能形成的景深可超过光学显微镜几百倍。如在研究固体表面轮廓和质点形状与位向时，这样大的景深在胶体与表面化学中是极端有用的。

四、暗场显微技术　超显微镜

暗场照明对检测、计数和研究悬浮质点的运动是一项特别有用的技术。在一个普通显微镜的侧面装有一个照明系统，光线不能直接进入物镜，只有被研究样品散射的光才能进入。

若胶体分散体系中，质点与其悬浮介质间的折射率有较大差别，当用一束强光照明时，则有足够的光被偏转到物镜中去，因而质点看起来成为暗背景上的亮点。用此法可看见小到5～10nm的憎液性质点。由于溶剂化作用，亲液性质点的折射率，如被溶解的高分子，与悬浮介质的折射率差别较小，因此它们散射的光很弱，不足以为暗场法检测到。

暗场法主要有光栅法和心形聚光法两种。在西迪托夫(Siedentopf)和齐格蒙梯(1903)光栅超显微镜法中，样品被从侧面射入的碳弧灯的强光照亮(图3-7)。心形聚光器(为标准显微镜的附件)是一种可产生空心锥形照明光源的光学装置，样品放在光锥顶端，其亮度甚强(图3-8)。

暗场法不能增强显微镜的分辨率。一个小的散射质点可间接地看作一个微弱的模糊亮点。两个质点且当它们的距离等于

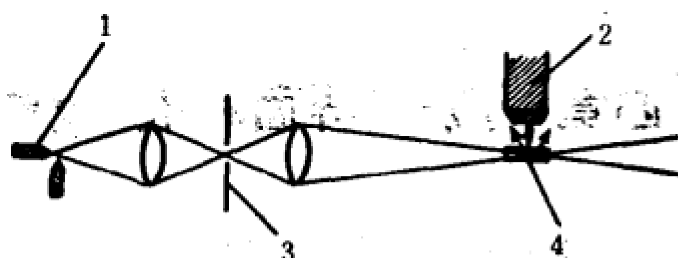


图3-7　狭缝超显微镜原理图

1—碳弧光源；2—显微镜物镜；3—可调光栅；4—胶体分散体系

分辨距离 δ 时，才能被区别开来。然而，暗场观察是一项极为有用的技术，特别表现在对下述胶体性质的研究方面：

(1) 布朗运动。

(2) 沉降平衡。

(3) 电泳淌度。

(4) 絮凝过程。

(5) 质点大小的数均值（根据计数实验和已知分散相的浓度）。

(6) 多分散性（质点越大，散射光越强，因此看起来越亮）。

(7) 不对称性（不对称的质点产生闪烁效应，由于方位不同，散射光的强度亦发生变化）。

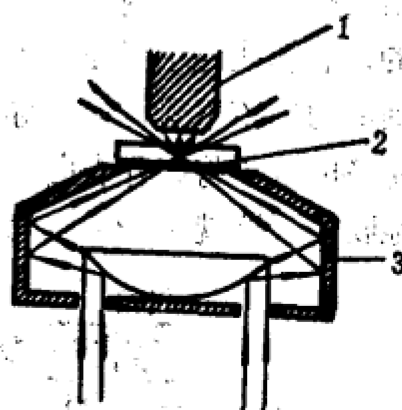


图3-8　心形暗场聚光镜原理图

1—显微镜物镜；
2—胶体分散体系；
3—心形聚光镜

第四章　液-气界面和液-液界面

§4-1　表面与界面张力

短程引力存在于分子之间是众所周知的(见§8-1)，而这也是液态存在的原因。表面张力与界面张力都可以用这些力的作用来解释。液体内部的分子在各个方向上所受到的引力是均等的，而那些处于界面上（例如在液体-空气界面上）的分子所受到的力则不平衡，这就导致了一个内向的拉力（图4-1）。尽可能多的分子将离开表面向液体内部移动，因此液面倾向于自发地收缩。这就是液滴和气泡力图保持球状的原因。

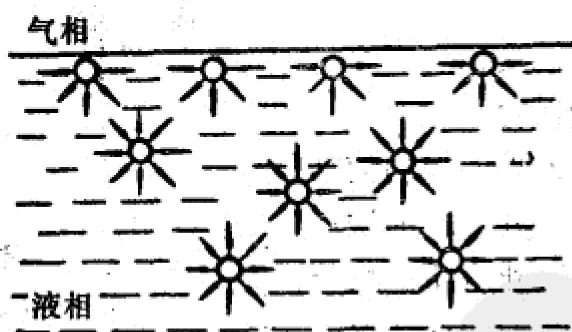


图4-1 液面和液体内部分子之间的吸引力

表面张力(更本质的量应是表面自由能)在表面物理化学中占有突出的地位。液体的表面张力γ_0通常定义为在垂直方向上作用于表面的任一单位长度直线上的力。然而这一定义(虽然用在液膜如泡沫膜的情况下颇为合适)有时容易引起误解，因为在纯液体表面上本来就不存在弹性膜或切线力。表面张力

和表面自由能更合适的定义是通过等温可逆过程使表面增加一个单位面积所需作的功。

表面和界面两词并无原则性区别，不过习惯上将非气相与气相之间的分界面称为表面，而将两个非气相之间的分界面称为界面而已。

在两个液相之间的界面处也有分子力的不平衡，但程度较小。其界面张力的大小通常处在两种液体各自的表面张力之间。

上面的描述是指静态而言。值得注意的是，似乎宁静的液面实际上处于一种分子尺度的湍流状态，这是因为在液面与内部之间、液面与气体之间都存在着分子的双向交流[48]。一个分子在液面上停留的时间约为 $10^{-6}s$。

一、界面上分子间作用力的加和性

分子间的短程引力是造成表面张力或界面张力的原因，其中包括范德华力(特别是普遍存在的伦敦 (London) 色散力)，也可能包括氢键(如在水中)和金属键(如在汞中)。水和汞中相当高的表面张力 (见表4-1) 分别反映出氢键与金属键的作用。

表4-1 一些液体的表面张力 γ_0 及其对水的界面张力 γ_i

($mN\ m^{-1}$) (20°C)

液体	γ_0	γ_i	液体	γ_0	γ_i
水	72.8	—	乙醇	22.3	—
苯	28.9	35.0	正辛醇	27.5	8.5
醋酸	27.6	—	正己烷	18.4	51.1
丙酮	23.7	—	正辛烷	21.8	50.8
四氯化碳	26.8	45.1	汞	485	375

这些力之间并无明显的相互影响，可以认为具有加和性。

水的表面张力可认为是色散力$\gamma_{水}^{d}$与氢键力$\gamma_{水}^{h}$之和，即

$$\gamma_{水}=\gamma_{水}^{d}+\gamma_{水}^{h} \tag{4.1}$$

同样，汞的表面张力是色散力与金属键力之和。

$$\gamma_{Hg}=\gamma_{Hg}^{d}+\gamma_{Hg}^{m} \tag{4.2}$$

碳氢化合物的表面张力则全部是色散力。

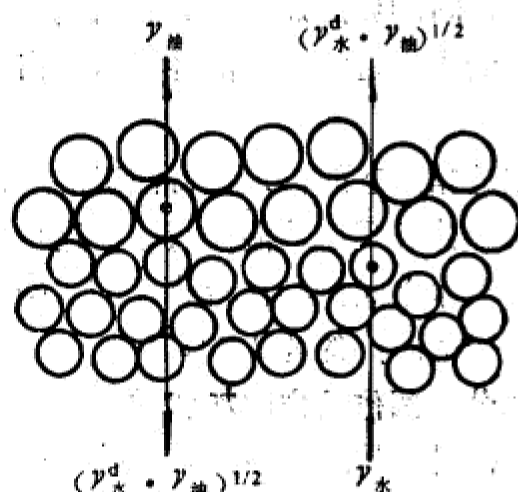


图4-2　油-水界面张力作用示意图

在水与油（碳氢化合物）之间的界面区（图4-2），水分子因自身间的相互作用（色散力与氢键）而受到内部水的引力，又因水与油的相互作用（仅有色散力）而受到油的引力；同理，界面区的油分子被油-油色散力向油的方向吸引，也被油-水色散力向水的方向吸引。福克斯（Fowkes）提出的简单学说中[49],[168]，认为油-水色散力是油-油与水-水色散力的几何平均值。于是，界面张力为

$$\gamma_{油/水}=\gamma_{油}^{d}+(\gamma_{水}^{d}+\gamma_{水}^{h})-2(\gamma_{水}^{d}\times\gamma_{油}^{d})^{1/2} \tag{4.3}$$

对于正己烷与水的界面，可将表 4-1 中的数据代入上式

$$51.1=18.4+72.8-2(\gamma_{水}^{d}\times 18.4)^{1/2}$$

得出

$$\gamma^{d}_{水} = 21.8 \text{mN m}^{-1}$$

和 $$\gamma^{h}_{水} = 72.8 - 21.8 = 51.0 \text{mN m}^{-1}$$

福克斯利用一系列烷烃的界面张力数据计算出 $\gamma^{d}_{水} = 21.8 \pm 0.7$ mN m^{-1}。

二、弯曲界面现象 凯尔文(Kelvin)方程式

表面张力使得弯曲面两边产生压力差，凹面一侧的压力较大。对于两个主曲率半径为 r_1 和 r_2 的弯曲面，这个压力差可用扬-拉普拉斯（Young-Laplace）方程式 $\Delta p = \gamma(1/r_1 + 1/r_2)$ 来表示，对于球面，此式可简化为 $\Delta p = 2\gamma/r$。

小液滴(表面积与体积之比很高)上的蒸气压高于相应平面上的蒸气压。使液体从平面中转移到液滴上需要消耗能量，这是因为液滴的表面积，或者说，它的表面自由能将增加。

如果液滴的半径从 r 增加到 $r + dr$，则其表面积将从 $4\pi r^2$ 增加到 $4\pi(r + dr)^2$（即增加 $8\pi r dr$），故表面自由能的增量为 $8\pi\gamma r dr$。若在这种过程中将微分摩尔量 dn 的液体由平面（蒸气压为 p_0）转移到液滴（蒸气压为 p_r），则体系自由能的增加为 $dnRT\ln p_r/p_0$，设蒸气为理想气体。使两种自由能的增加相等，则

$$dnRT\ln p_r/p_0 = 8\pi\gamma r dr$$

由于 $$dn = 4\pi r^2 dr\rho/M$$

于是

$$RT\ln p_r/p_0 = \frac{2\gamma M}{\rho r} = \frac{2\gamma V_m}{r} \tag{4.4}$$

式中，ρ 为液体的密度，V_m 为液体的摩尔体积，M 为摩尔质量。以水滴为例(设 γ 为常数)，

当 $r = 10^{-7}\text{m}$ 则 $p_r/p_0 \approx 1.01$

10^{-8}m 1.1

10^{-9}m　　　3.0

上式称为凯尔文方程式，已被实验证实。此式也可应用于凹面，此时曲率为负值。由此式可知，蒸气压将降低(见§5-1)。

曲率对蒸气压的影响(以及类似对溶解度的影响)为蒸气(以及溶液)的过饱和现象提供了很好的解释。如果凝结必须从为数甚少的由分子组成的液滴开始，则相应的高蒸气压将产生一种阻碍凝结的能量，只有存在外来物质时才能绕过这种能垒。

这种现象的一个重要例证就是胶体分散系的时效作用，通常称为奥斯瓦(Ostwald)熟化。在任何分散系中都存在着一种动力学平衡，即分散相溶解与沉淀的平衡，因此，分散相在分散介质中才能保持其饱和溶解度。在多分散溶液中，小颗粒比大颗粒有较大的溶解度，故其倾向于溶解，而大颗粒则因小颗粒的消耗而长大。在含有高度不溶性物质的溶胶中，如在碘化银水溶胶中，这种现象并不重要，因为大小颗粒都是极难溶解的。而在含有较易溶物质的溶胶中，如在碳酸钙的水溶胶中，这种奥斯瓦熟化的程度很严重，以致不能制备出一种含有胶粒大小的长效分散系，除非加入明胶之类的稳定剂。

三、表面张力与温度的关系

大多数液体的表面张力随温度的增加而呈线性关系降低(有些金属熔体除外)，在临界温度附近，表面张力变得非常小，因为此时分子间的凝聚力接近于零。表面张力与温度的关系有几种经验公式，其中以兰赛(Ramsay)和舍资(Shields)提出的公式最为满意

$$\gamma\left(\frac{Mx}{\rho}\right)^{2/3}=k(T_c-T-6) \tag{4.5}$$

式中，M为液体的摩尔质量，ρ为液体的密度，x为液体的缔

合度，T_c为临界温度，k为常数。

四、表面张力与界面张力的测定[8],[60],[61],[164]

现有测量表面张力与界面张力的方法可分为静态法、脱离法和动态法三种类型。最后一种方法常用于研究短期效应。静态法比脱离法更具有精确测量的潜力(尤其是当溶液中有表面活性剂时)[60]。然而脱离法的操作更为便利。

1．毛细管上升法

只要操作正确，这是测量表面张力的一种最精确的方法。因为测量时不会扰动表面，故可以长期观察(图4-3)。

对于毛细管中液体的上升，有

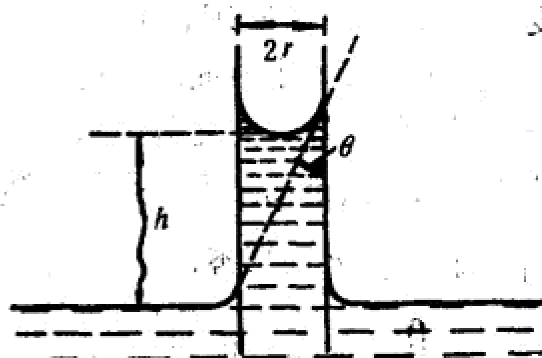


图4-3 毛细管上升

$$\gamma=\frac{rh\Delta\rho g}{2\cos\theta} \tag{4.6}$$

当接触角为零时，可简化为：

$$\gamma=\frac{1}{2}rh\Delta\rho g \tag{4.7}$$

式中，$\Delta\rho$为液体密度与蒸气密度之差。

为精确起见，可对弯月面加以校正。在一个很窄小的毛细管中，将弯月面作为半球面处理，这样

$$\gamma=\frac{1}{2}r(h+r/3)\Delta\rho g \tag{4.8}$$

在较粗的毛细管中，必须考虑到实际弯月面与半球面的差别[8]。

实际上，毛细管上升法仅用于接触角为零的情况，否则接触角的大小是难于测定的。使液体在管中反复上下运动直至达到平衡状态为止，可以判断是否为零接触角。当接触角不为零时，由于前进与后退时有不同的接触角(见§6-1)，其平衡位置将有所不同。对于水和其他大多数液体来说，获得零接触角并不困难，通常只要使用一根洁净的玻璃毛细管即可(在表面化学实验中，要求极端的清洁这一点，怎么强调也不会过分)。

使用这种方法的困难在于需要一个内径均匀的毛细管(有轻微的椭圆度没有关系)。温度计毛细管比较合适。另一种解决的办法是，首先调整容器中液面的高度，使毛细管中的弯月面正好处于一个预定的位置，此处截面积的准确数值为已知。

还有一种变通的方法是测量不同孔径毛细管中的上升液面差值，这样就不需顾及储液面是否是平面(图4-4)。因为$\gamma = \frac{1}{2} \times$

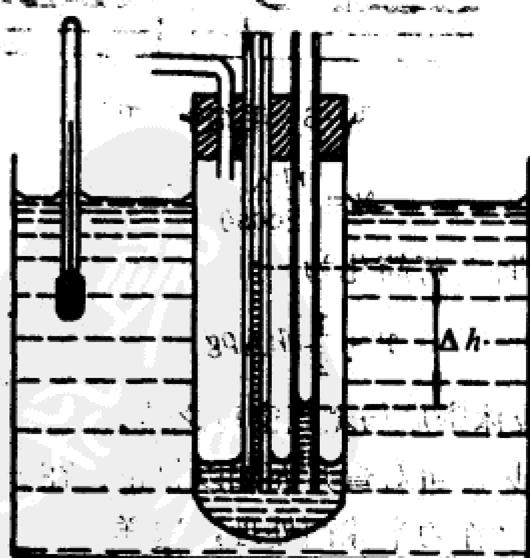


图4-4 差式毛细管上升仪

$r_1 h_1 \Delta\rho g = \frac{1}{2} r_2 h_2 \Delta\rho g$，故

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g r_1 r_2 \Delta h}{2(r_1 - r_2)} \tag{4.9}$$

2．维尔米(Wilhelmy)挂片法

把一块薄云母片或显微镜载物片悬挂在天平的一臂上并浸入液体中，如图4-5所示．当采用脱离法时(图4-5(a))，将容器逐渐下降，可以量出其对天平所施的拉力．设片的长度为x，厚度为y，重量为W，并设接触角为零，则

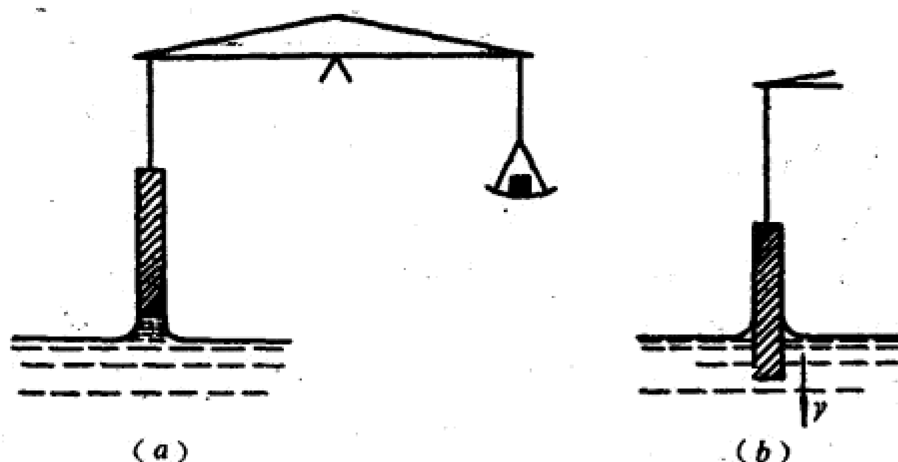


图4-5　维尔米挂片法

(a)脱离法；(b)静态法

$$W_{脱离} - W = 2(x + y)\gamma \tag{4.10}$$

这种挂片法也可作为一种静态法(图4-5(b))，用来测量表面张力的变化(见§4-5)．对于不同的表面张力，可以测出维持挂片浸入一定高度时所需的不同的力．

3．挂环法

使用此法(见图4-6)，可以测出一个环从表面或界面分离时所需的力．或者将环挂在天平的一臂上，或者用扭力丝装置

——杜诺 (Du Nouy) 张力仪来测量。脱离力与表面张力或界面张力的关系为

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi R} \tag{4.11}$$

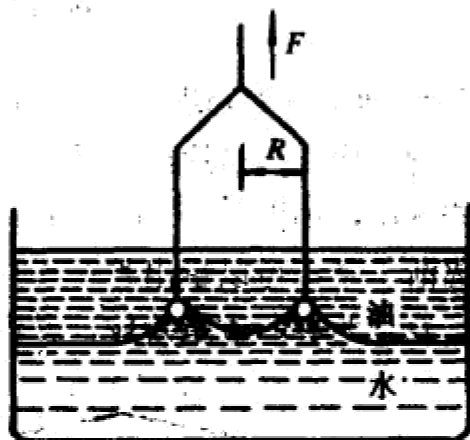


图4-6 挂环法测量界面张力

式中，F 为作用于环上的拉力，R 为环的平均半径，β 为校正因子。

为了保证接触角为零（也就是为常数），可先将铂环用强酸或用火焰仔细地加以清洁，然后，把环平置于静面上。当测量界面张力时，下部液体必须先于上部润湿该环（例如，当苯在水上时，宜用清洁的铂环，而当水在四氯化碳上时，则环必须是憎水的）。

校正因子 β 考虑到了受力方向的不垂直，也考虑到了在脱离时被环托起的液体的复杂形状。因此 β 与环的大小有关，也与界面的性质有关。哈金斯和约旦 (Jordan)[165] 曾列表介绍过 β 的数值；这些数值也可以由朱德玛 (Zuidema) 和沃特斯 (Waters)[166]方程式算出

$$(\beta - a)^2 = \frac{4b}{\pi^2} \times \frac{1}{R^2} \times \frac{F}{4\pi R(\rho_1 - \rho_2)} + c \tag{4.12}$$

式中，ρ_1 和 ρ_2 为上部和下部液体的密度；$a = 0.7250$，$b = 0.09075 m^{-1}s^2$（各种环通用）；$c = 0.04534 - 1.679 r/R$；r 为环丝的半径。

4. 滴体积和滴重法

液滴从垂直毛细管尖端脱落（图4-7），其体积或重量都可以量出。在脱离时

$$\gamma = \frac{\phi mg}{2\pi r} = \frac{\phi V\rho g}{2\pi r} \tag{4.13}$$

式中，m 和 V 分别为液滴的质量与体积，ρ 为液体的密度，r 为管半径，ϕ 为校正因子。

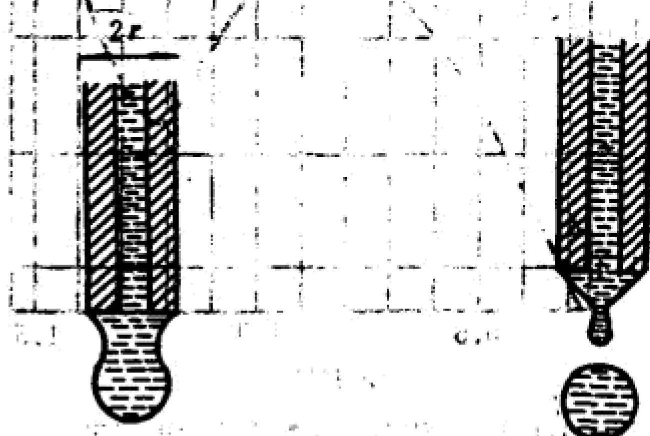


图4-7　液滴脱离毛细管口

需要校正因子的理由是：(a) 液滴并没有完全离开尖端；(b) 表面张力并不恰巧是垂直方向；(c) 弯面两侧有压力差[167]。ϕ 与 $r/V^{\frac{1}{3}}$ 的比值有关。哈金斯和布朗[168],[169]在实验的基础上确定了这些关系。从图 4-8可以看出，$r/V^{\frac{1}{3}}$ 的最佳值约在0.6～1.2之间(图4-8)。

一个极为便利的测量表面张力与界面张力的装置，是把一个仔细磨平的毛细管头和一个微量注射管联接在一起，管端必须完全润湿 (r = 外半径)，另外，也可采用一个锐边管头。为了使测量结果准确，这种装置应避免振动，并且最后10%的液滴必须形成得极为缓慢(约1min)。

5．停滴(或悬滴)外形法

将停滴的外形拍照或投射在图纸上(指小方格纸)。液体的表面张力或界面张力可根据液滴各部分的几何尺寸计算出来[8],[50]。

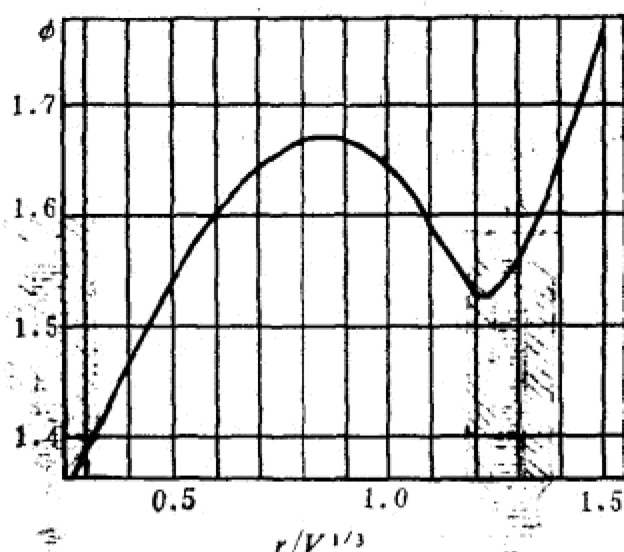


图4-8　滴体积和滴重法的校正因子

6．振动喷射法[52],[170]

这是一种动力学方法．我们可在表面形成后的极短时间(约0.01s)内测量表面张力(前述方法所测得的都是平衡态的张力)．从一个椭圆形喷嘴射出的不稳定液流，围绕着它自择的圆形截面而振动．根据射流的尺寸(用照相法获得)、流速等数据，就可算出液体的表面张力．表面维持的时间可以在一定程度上用改变流速的方法来控制．

§4-2　界面吸附和取向

一、表面活性

象脂肪酸与醇类这样的短链物质在水和油(例如石蜡烃)溶剂中都能溶解．溶于油的原因是分子中有碳氢部分，而分子的极性部分(—COOH或—OH)则与水有足够的亲和力，将极性的碳氢短链一起带入水中．如果这类分子处于气-水界面或油-水

界面，它们能使自己的亲水端处于水相中，而让亲油的碳氢链背离水相而进入蒸气或油相中(图4-9)。这种情况比它们完全溶于任一相中，在能量上更为适宜。这个问题牵涉到分子间的作用力，将在§4-3的有关胶团化问题中作较详细的讨论。

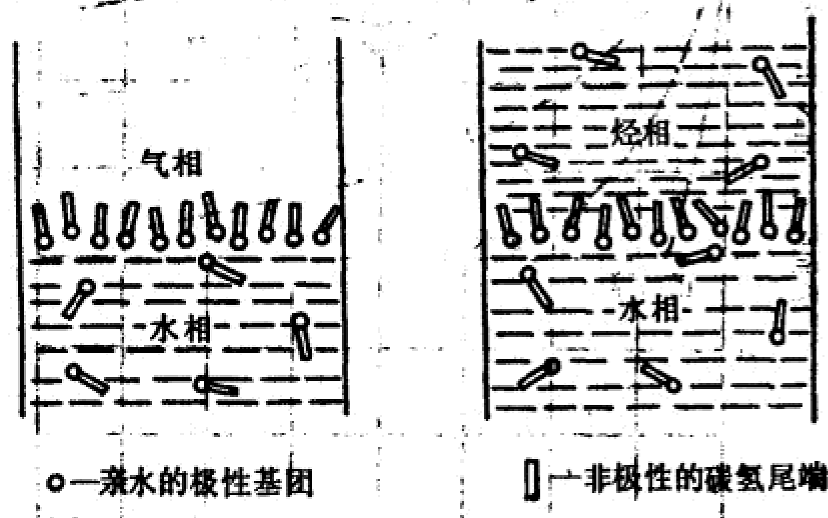


图4-9　表面活性分子在气-水和油-水界面上的单层吸附与取向

这种物质在表面或界面上以定向单分子层的形式作强烈吸附的特性称为表面活性。表面活性物质(或表面活性剂)的分子包含极性与非极性两个部分(两亲结构)。表面活性是一种动力学现象，因为表面或界面的最后状态表明两种倾向的平衡：一种是上述的吸附倾向，另一种是由于分子的热运动而引起的完全混合倾向。

表面活性分子挤向界面的倾向引起界面的扩张，因此必然用引起表面收缩的表面张力来平衡。设π为表面活性剂吸附层的扩张压力(或称表面压力)，则表面(或界面)张力将降低至

$$\gamma = \gamma_0 - \pi \tag{4.14}$$

图4-10给出了几种低碳组分的正脂肪醇对水的表面张力的影响。碳氢链越长，则醇分子吸附在水表面的倾向越强，因

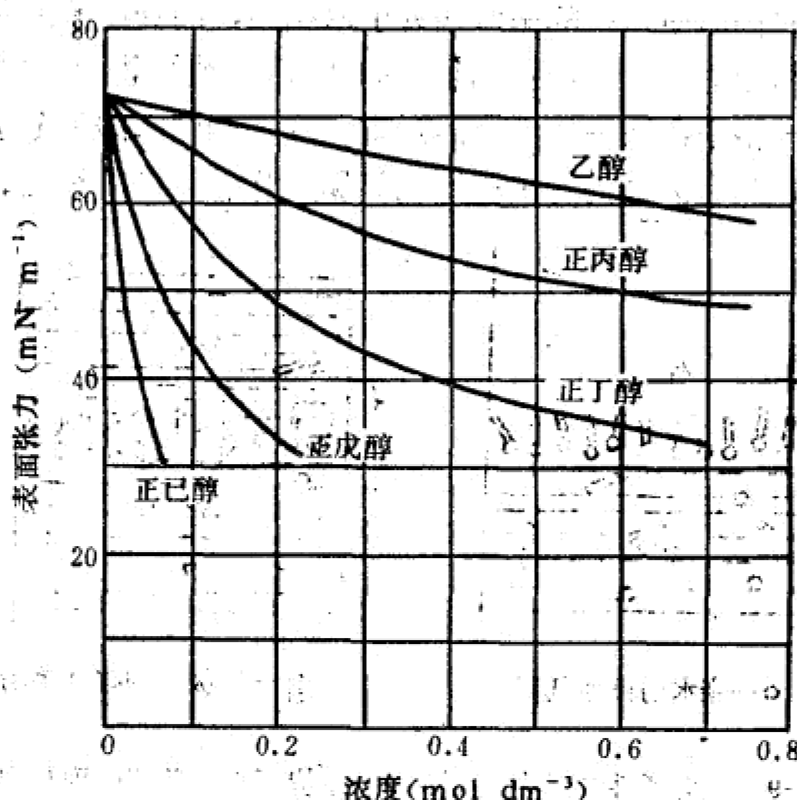


图4-10　几种醇的水溶液的表面张力(20°C)

此，水的表面张力就越低。屈比（Traube）法则概括了一个特定的表面活性剂的同系物，如它们在稀溶液中欲使表面张力获得相等的降低值，在亲油基直链上，每增加一个CH_2基团，则相当于使其浓度降低约2/3。

如果两种液体之间的界面张力因加入表面活性剂而降低到一个很小值，则它们之间很容易发生乳化作用，因为所涉及的体系表面能增加极小。若$\pi \geqslant \gamma_0$，则液体将立即变混溶或乳化。

在某些情况下(如电解质、蔗糖溶液等)，可发现由于负吸附而使表面张力稍有增加的现象。此时，因为溶质-溶剂间的引力大于溶剂-溶剂间的引力，所以溶质分子倾向于离开表面

而向液体内部迁移(图4-11)。

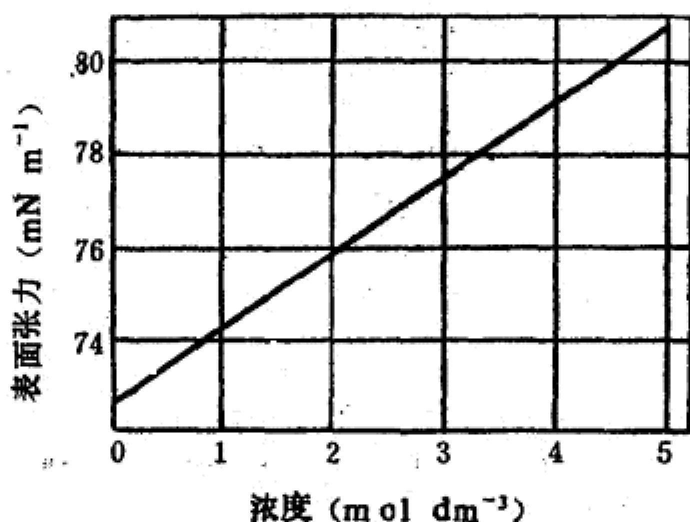


图4-11 氯化钠水溶液的表面张力(20°C)

二、表面活性剂的分类[12]

大多数有效可溶的表面活性剂(例如肥皂、合成洗涤剂、染料)的亲水部分通常是一个离子基团。由于离子对水的偶极子的静电引力，而使它们有极强的亲水作用，因而有能力将不太长的碳氢链一起带入溶液中。例如，基本上非离子化的棕榈酸不溶于水，而几乎完全离子化的棕榈酸钠则溶于水(尤其是在克拉夫(**Krafft**)温度以上——见§4-3)。

也可能有一些非离子化的亲水基团具有较强的亲水能力。例如，在聚氧化乙烯链中的每一个单体单元都显示出一定的亲水能力，这些力在多聚链中的加和效应使其成为一个总的强亲水倾向。

表面活性剂可分为阴离子型、阳离子型、非离子型与两性型，它们以分子的表面活性部分所带电荷的性质进行分类。表4-2列出了一些常用的实例。此外，表面活性剂还常根据其技

术用途而命名，例如，被称为洗涤剂、润湿剂、乳化剂与分散剂。

表4-2 表面活性剂

	阴离子型
硬脂酸钠	$CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$
油酸钠	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-Na^+$
十二烷基硫酸钠	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$
十二烷基苯磺酸钠	$CH_3(CH_2)_{11}\cdot C_6H_4\cdot SO_3^-Na^+$
	阳离子型
十二烷胺盐酸盐	$CH_3(CH_2)_{11}N^+H_3Cl^-$*
溴化十六烷基三甲基铵	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$**
	非离子型
聚氧化乙烯类	如$CH_3(CH_2)_7\cdot C_6H_4\cdot(O\cdot CH_2\cdot CH_2)_8OH$
司本(Spans)(山梨糖醇酯)	
吐温(Tweens)(聚氧化乙烯山梨糖醇酯)	
	两性型
十二烷基二甲铵乙内酯	$C_{12}H_{25}N^+ \langle (CH_3)_2, CH_2COO^-$

*原文误为$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$，**$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+Br^-$，已改正——译者注.

阴离子型表面活性剂由于价格较低，效果良好而获得广泛的应用。阳离子型价格较贵，但因其具杀菌作用而有一定的用处。非离子型的优点，是亲水与憎水两基团的长度都可以改变。

三、吸附速率

表面吸附层并不是一瞬间形成的，它受表面活性剂从溶液中向表面扩散速度的控制，可能需要几秒钟的时间，才能使其

些表面活性剂溶液的表面张力达到平衡状态，当溶液很稀、且溶质分子很大而又不对称时尤其如此。据报导，老化作用大为延缓的原因是由于微量杂质的作用。利用动力学方法测量新生表面的张力，可以显示出时间对于吸附的影响。例如，用振动射流法测得油酸钠溶液的表面张力接近于纯水，但若任其老化，则表面张力迅速下降[53],[170]。

四、吸附热力学——吉布斯吸附方程式

利用吉布斯吸附方程式，可以根据表面张力的数据来估计液体表面吸附的程度。

表面现象的定量处理牵涉到一个重要的未知数，即相界面的厚度。为了使问题简化，我们可以把两相间的界面看成是一个几何上的平面，如图 4-12 中的 *SS* 面。但这种近似处理是不真实的，当表面存在吸附膜时尤其如此。不仅这种膜本身有一定的厚度，而且它的存在还影响着邻近的结构(特别是水中的偶极子-偶极子取向)，以致形成一个具有可变成分的界面区域，这个区域就分子的尺度而言具有可观的厚度。

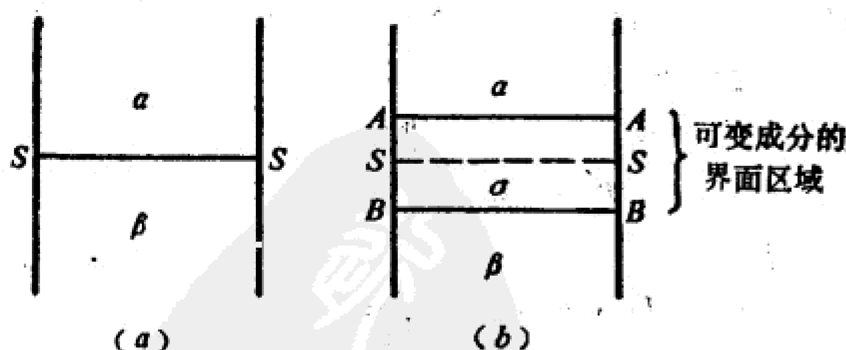


图4-12 体相 α 与 β 之间的界面示意图

(a)理想体系；(b)实际体系

尽管如此，我们如果把两相间的界面看作是一个几何平面，则吸附现象可以较方便地用表面过剩浓度来描述。设 n_i^{σ} 代

表组分 i 在表面 σ 相(图4-12(b))中超过它本来应有的量，这个所谓本来应有的量，即为假定将基液中的 α 相和 β 相以不变的成分延伸到表面而得出的量。其组分 i 的表面过剩浓度用下式表示

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \tag{4.15}$$

式中，A 为界面面积。Γ_i 值可正可负，它的大小显然与 SS 的位置有关，这个位置的选定是人为的。

体系的热力学总能量为

$$U = TS - pV + \Sigma\mu_i n_i$$

相应的表面(σ 相)的总能量为

$$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \gamma A + \Sigma\mu_i n_i^\sigma \tag{4.16}$$

pV^σ 和 γA 两项符号相反，是因为压力是膨胀力，而表面张力是收缩力。T, p 和化学位不需要上标，后者是因为在平衡体系中任一组分在各相中的化学位应该相等。式(4.16)的全微分为

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT - pdV^\sigma - V^\sigma dp + \gamma dA + Ad\gamma + \Sigma\mu_i dn_i^\sigma + \Sigma n_i^\sigma d\mu_i \tag{4.17}$$

根据热力学第一定律和第二定律

$$dU = TdS - pdV + \Sigma\mu_i dn_i$$

在表面相中

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \gamma dA + \Sigma\mu_i dn_i^\sigma \tag{4.18}$$

将式(4.17)与式(4.18)相减，得出

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + Ad\gamma + \Sigma n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

因此，在恒温恒压下

$$d\gamma = -\Sigma\frac{n_i^\sigma}{A}d\mu_i = -\Sigma\Gamma_i d\mu_i \tag{4.19}$$

对于简单的两组分溶液(包含溶剂与一种溶质)，式(4.19)可变为

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B$$

如上所述，表面过剩浓度的定义牵涉到主观选择分界面位置的问题。对于二元溶液，最方便的(似乎也是现实的)选择就是将分界面定在溶剂过剩浓度(Γ_A)为零的地方，于是，上式可简化为

$$d\gamma = -\Gamma_B d\mu_B$$

由于化学位的变化与相对活度的关系为

$$\mu_B = \mu_B^* + RT\ln a_B$$

那么

$$d\mu_B = RT d\ln a_B$$

因此

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d\ln a_B} = -\frac{a_B}{RT} \times \frac{d\gamma}{da_B} \tag{4.20}$$

对于稀溶液

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \times \frac{d\gamma}{dc_B} \tag{4.21}$$

这种形式就是被经常引用的吉布斯方程式。

上式也可应用于非离子表面活性剂溶液。对于不含其他电解质的离子型表面活性剂溶液，海登(Haydon)等人[4],[171]认为，必须考虑到表面活性剂的阴离子与阳离子都应吸附至溶液表面，以维持局部的电中性(即使从两亲的意义上来说，并非所有这些离子都是表面活性的)，故式(4.20)和(4.21)都应加以修正。对1：1离子型表面活性剂来说，为适应这种同时吸附的现象，应以2作为修正系数，则式(4.21)可变为

$$\Gamma_B = \frac{-c_B}{2RT} \times \frac{d\gamma}{dc_B} \tag{4.22}$$

而当存在过剩的惰性电解质时，将发生一种屏蔽效应，此时式

(4.21)有效。

五、吉布斯方程式的实验验证

一般形式的吉布斯方程式（$d\gamma = -\Sigma\Gamma_i d\mu_i$）为一切吸附过程的基础。然而，从界面位置含有假设性质这一点来看，使人感兴趣的是能否对简单体系进行实验来验证理论导出的方程式。早先有些学者用气泡吹入表面活性溶液并收集其所形成的泡沫，对破裂的泡沫进行分析并估算出泡沫中气泡的表面积的方法，来计算表面过剩浓度。然而，由于估算表面积不准确并由于没有建立起充分的平衡，故这样得出的结果是不可靠的。

麦克本（Mcbain）和斯万（Swain）[172]成功地利用了一个十分直接而又巧妙的实验验证了吉布斯方程式。他们用快速移动的刮片刀从矩形容器中表面活性物质（如苯酚和苯基丙酸）的溶液表面刮去大约厚0.1mm的一层进行分析，然后算出表面过剩浓度的实验值，它与根据表面张力数据计算出来的数值十分吻合。

用发出β射线的放射性同位素（如^{3}H，^{14}C，^{35}S或^{45}Ca）来标记溶质，然后用立即放置在溶液表面的盖格（Geiger）计数器检测其辐射能力，也可成功地测出表面浓度[53]。由于β射线在溶液中衰减极快，故测出的是表面区域中仅连着体相区域的一个薄层的辐射强度。当溶液中有两种以上的表面活性剂，或当无法避免地存在表面活性杂质时，对表面浓度直接进行测量特别有用。在这些情况下所测得的表面张力的数据可能是含混不清的。

§4-3　缔合胶体——胶团形成[54]

一、表面活性剂溶液的物理性质

强表面活性物质的溶液常呈特殊的物理性能。在稀溶液

中，表面活性剂表现得象正常的溶质一样(离子表面活性剂则象正常的电解质一样)。但在某些特定的浓度下，其一些物理性能，例如渗透压、浊度、电导和表面张力等将发生突变(见图4-13)。渗透压随浓度而增加的趋势突然变小，但浊度随浓度而增加的趋势突然变大，这就意味着溶液中已发生缔合现象。此时离子表面活性溶液的电导仍保持相当高的水平，这说明离子的离解仍在大量进行。

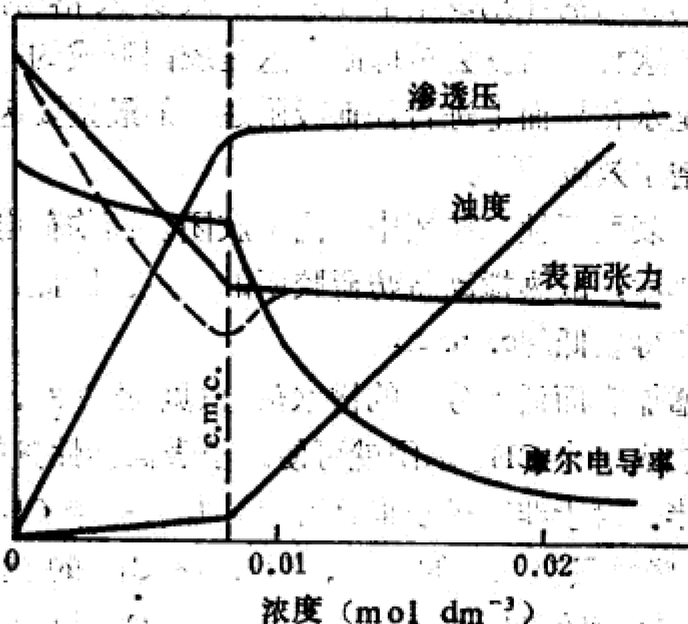


图4-13 十二烷基硫酸钠溶液的物理性质(25°C)

麦克本指出，这些看起来异常的行为，可用表面活性离子的有机聚集或"胶团"形成来解释，即亲油的碳氢链向着胶团的内部排列，而亲水基团则与水介质接触。如果超过某一浓度，则有明显的胶团形成，那末该浓度可称为"临界胶团浓度"(critical micelle concentration)，简称c.m.c。

因此，除吸附机理可解释表面活性剂溶液的界面能降低的现象外，胶团化机理也能提供不同的解释。

当我们利用表面活性剂分子的碳氢链来研究胶团化的动能时，在各种影响因素中，下列因素是必须考虑的：

(1) 胶团内部碳氢链分子间的引力体现了一种动力学优势；但与表面活性剂分子单个溶解时烃-水之间的引力相比并不显著。比较含分散组分的典型石油烃类的表面张力与水的表面张力(已在§4-1中讨论过)，就可以说明这一点。

(2) 胶团化可使水-水之间有较强的相互作用(氢键)。如果溶液中的表面活性剂以单个分开的形式楔入溶剂水分子之间，那么，这种作用就会被抑制。这是胶团形成的一个最重要因素，也是水化界面上进行任何吸附过程的最重要因素，通常被称为“憎水效应”[55]。

在离子表面活性剂胶团中，由于胶团表面的荷电分子群端基团互相排斥，故热搅动将妨碍胶团的形成。因此，下列因素将有利于获得较低的c. m. c.：

(1) 增加表面活性分子的憎水部分(见表4-3)。在含水介质中，每加入一个 CH_2 基团就可使离子表面活性剂的 c. m. c. 约减少一半。对于非离子表面活性剂，加入一个 CH_2 基团可使 c. m. c. 降到只有原来的1/10。对 C_{16}～C_{18} 的同系物，其 c. m. c. 的变化率倾向于按碳序减小，而对 C_{18} 以上的同系物，则其 c. m. c. 倾向于不改变，这可能与水中碳氢长链的卷曲作用有关[56]。

表4-3 同系列的烷基硫酸钠在水中的临界胶团浓度[12](40°C)

碳原子数	8	10	12	14	16	18
c.m.c.(10^{-3}mol dm^{-3})	140	33	8.6	2.2	0.58	0.23

(2) 降低温度(见§4-3,七)。

(3) 加入简单盐(在离子表面活性剂的情况下)(见表4-

4). 胶团表面荷电基团的排斥力因加入离子产生屏蔽作用而减少(见第七章).

表4-4 十二烷基硫酸钠在NaCl水溶液中的临界胶团浓度[12],[173] (25°C)

$c(NaCl)$ $(mol\ dm^{-3})$	0	0.01	0.03	0.1	0.3
c.m.c. $(10^{-3} mol\ dm^{-3})$	8.1	5.6	3.1	1.5	0.7

二、胶团结构

胶团理论的发展不够严谨，至今仍有许多地方值得商榷。

哈特莱(Hartley)[57]提出球状模型的理论，认为胶团主要是具有胶体大小的油滴，其亲水基团位于胶团表面，除表面活性剂的浓度极高以外，许多已有的证据都基本上证实了这种模型。此外，麦克本[58]还提出也许存在层状形式，哈金斯[22]则认为可能有圆柱状胶团。

有利于证明球形液态胶团存在的实验依据可概括如下：

(1) 临界胶团浓度几乎完全取决于表面活性剂憎液部分的性质，如果胶团结构中有某种晶格式的排列，则亲液端基团的性质也应该起重要作用。

(2) 表面活性剂胶团大体处于单分散状态，它们的大小主要取决于表面活性分子憎液部分的性质。我们推测，胶团的球半径可能略小于其组分单元的长度，否则，其碳氢链将发生一定程度的弯曲，要么在胶团中心有一个空腔，要么其中有离子群.根据扩散与光散射数据所计算出的胶团半径数据，证实了这种推测。对于直链离子表面活性剂，每一个胶团中单体单元数 m 与每一个碳氢链中碳原子数 n 之间的近似关系为[59]：

n	12	14	16	18
m	33	46	60	78

(3) 如果胶团是固体，由于扩散关系，不会立即出现增溶现象(见下节)。

层状胶团理论假设表面活性分子是双层结构(图4-14)，且其端头基团伸向外部。这种模型曾一度受到赞许，主要是因为X射线提供了证据。当单色X光束通过肥皂液薄层时，将所观察到的衍射图形与布拉格(Bragg)方程式对照后，发现胶团内的间距数值与层状模型应有的数值吻合。当加入油溶性物质如苯后，可看到纵向间距有所增加，这种增加可以解释为胶团层间由于增溶作用而出现了一层薄膜。

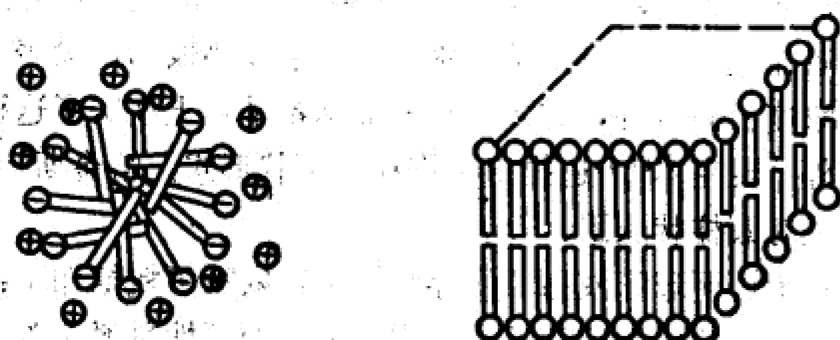


图4-14 球状和层状胶团结构示意图

然而层状理论不完美的地方是，它没有提供胶团大小为何有限的机理；事实上，根据热力学原则，我们期望层状胶团无限长大，以减少碳氢链端面的界面能。而球状模型则几乎可以完全消除这种界面能。上述X射线所提供的证据也可以解释为静电斥力所造成的一部分球状胶团群的长程有序排列。如果确实存在层状(或柱状)的胶团，则只有在浓溶液中(>10%)它们才可能做到；流线双折射也证明了这可能是事实。

目前的观点认为，在c.m.c.以上附近的浓度范围内，胶团主要是球形的，但胶团的大小和形状可以变化，因为处于溶液

中的表面活性分子与聚集在胶团内的表面活性分子的平衡具有动力学性质。当浓度远远超过 c. m. c. 时，溶液中将形成不同的液晶相，它基本上属于层状模型。

核磁共振光谱与偏摩尔体积的测量数据[174],[175]，说明在胶团内部邻近极性基团的 CH_2 基区域中可能有束缚水存在。因此可以设想，胶团的碳氢端内部有一个外围区域被水穿透，此外，还有一个排尽水的内部区域。

三、增溶作用[60]

浓度在 c. m. c. 以上的表面活性剂溶液可以增溶，也可以与不溶的有机物结合而进入胶团内部，例如二甲酚橙染料仅能少量溶于纯水，但当加入十二烷基硫酸钠后，其溶液浓度可在 c. m. c. 以上，此时溶液呈深红色。

憎水力与静电力相互作用的平衡可使增溶作用发生在胶团的任何地方，从表面直到中心。

在含有不溶性组分的药剂配方中[60]，在洗涤作用（见§6-3）、乳液聚合（见§2-4）与有机反应[61]的胶团催化中，增溶作用都有重要的实际意义。

四、表面性能

图 4-13 表明了强表面活性物质，如十二烷基硫酸钠，即使在浓度较低时，也能显著地降低水的表面张力。表面张力（γ）-浓度（c）曲线的不连续性发生在 c. m. c. 处，超过此浓度时，碳氢链将按另外的机理离开水面而聚集在胶团内部。因为胶团本身并非表面活性的，故当浓度超过 c. m. c. 后，表面张力基本上保持常数。对于电解质胶体溶液来说，γ-c 曲线具有象虚线所示的最低点，这似乎违背了吉布斯方程式，其实它意味着在极小的浓度范围内发生脱附，此时 $d\gamma/dc$ 是正值。这种不正常现象应归咎于杂质（如十二醇）的影响。这种杂质在 c. m. c. 以

下时是属于表面吸附的，但超过c.m.c.以后，则被胶团所增溶。为了消除γ-c曲线上的最低点，样品必需作充分的净化处理。超过c.m.c.以后，$d\gamma/dc \to 0$，根据吉布斯方程式，这意味着几乎是零吸附，如果以a代表一种表面活性剂的活度，则$d\gamma/da$仍保持一定的负值，只有当浓度超过c.m.c.以后，表面张力随活度的变化才会很小*。

五、电导

由于以下理由，胶团的形成将影响离子表面活性剂溶液的电导：

(1) 聚集作用使表面活性剂分子所受的粘滞阻力总值减小。

(2) 反离子成为胶团运动的一部分，由于其表面电荷很高(见第七章)，因而减少了输送电流的有效反离子数目，也降低了胶团的净电荷。

(3) 聚集作用使未附着的反离子氛对表面活性离子迁移时的阻力大为增加。

当浓度超过c.m.c.时，摩尔电导率的降低，主要是用后两条理由来解释(见图4-13)。它们的影响超过了第一条的反面影响。如果在极高的电场强度下测量电导率，离子氛不能很快重造(维恩(Wien)效应)，于是释放出一些被束缚的反离子。有趣的是，在这种情况下，当浓度超过c.m.c.时，摩尔电导率将增加。

六、临界胶团浓度的蜕变

现有两种流行的理论来解释在临界浓度以上发生胶团作用的突变性[63],[176]。

*原文误为活度的变化很小，已改正——译者注

第一个理论是将质量作用定律用于未缔合分子或离子与胶团之间的平衡。下面是对非离子表面活性剂进行胶团化的简化计算。设 c 为根据化学式计算的溶液浓度，x 为聚集的单体单元分数，m 为每一胶团中的单体单元数

$$\underset{c(1-x)}{mX} = \underset{cx/m}{(X)_m}$$

这样，运用质量作用定律可得

$$K = \frac{cx/m}{[c(1-x)]^m} \tag{4.23}$$

当 m 值较大时，上式要求 x 值保持很小，直到某一定值 c，但当 c 超过此定值后，x 增加很快。这种不连续的锐变将取决于 m 值的大小(当 $m=\infty$ 时，得到最完全不连续曲线)。如果考虑到反离子与离子胶团的缔合而将这种处理加以修正，则可预见，其不连续性将更为尖锐。

第二个理论将胶团看作是表面活性剂以缔合形式出现的单纯分离相，而未缔合的表面活性剂浓度实际上保持为一个大于 c. m. c. 的常数。

根据质量作用定律，要求在 c. m. c. 以前发生聚集，且在 c. m. c. 以后使未缔合的表面活性剂浓度增加，但这种要求与实验结果相矛盾。

七、胶团化动能学

因平衡常数 K(式(4.23))与表面活性剂胶团的标准摩尔自由能 ΔG° 之间的关系为

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{m}\ln K \tag{4.24}$$

代入式(4.23)

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{m}\ln\left(\frac{cx}{m}\right) + RT\ln[c(1-x)] \tag{4.25}$$

在c. m. c. 时（忽略c. m. c. 前的缔合，即回到相分离模型），$x = 0$，故

$$\Delta G^{\circ} = RT\ln(\text{c. m. c.}) \tag{4.26}$$

因此

$$\Delta S^{\circ} = -\frac{d(\Delta G^{\circ})}{dT} = -RT\frac{d\ln(\text{c.m.c})}{dT} - R\ln(\text{c.m.c.}) \tag{4.27}$$

和

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} = -RT^{2}\frac{d\ln(\text{c.m.c.})}{dT} \tag{4.28}$$

一般来说，胶团化过程是一个放热过程，故c. m. c. 随温度的增加而增加（见§4-3，二）。但这不是普遍规律，例如十二烷基硫酸钠在水中的c. m. c. 约在20～25℃之间出现一个浅谷。在较低温度下，胶团化的焓变（式(4.28)）为正值（吸热反应），而决定胶团化倾向的完全是熵变。

胶团化熵变为正值的原因还不太清楚，可能与胶团化使水结构数量减少有一定的关系。而更大的可能是牵涉到碳氢链的构型，也许碳氢链在胶团内部比在接触水介质时更为自由。

八、克拉夫现象

形成胶团的表面活性剂还表现出另一种特殊现象，即在某一温度以上，其溶解度迅速增大，则此温度称为克拉夫点。解释这种现象所根据的事实是：未缔合的表面活性剂的溶解度有限，而胶团的溶解度很大。在克拉夫温度以下，表面活性剂的溶解度不够形成胶团。当温度升高时，其溶解度逐渐增大到相当于克拉夫温度的c. m. c.。于是，大量的表面活性剂以胶团的形式分散，从而观察到溶解度的增加（表4-5）。

表4-5　烷基硫酸钠在水中的克拉夫温度[177]

碳原子数	10	12	14	16	18
克拉夫温度(°C)	8	16	30	45	56

§4-4 铺 展

一、粘附与凝聚

两种不混溶的液体之间的粘附功，等于将单位面积的液-液界面分开成两个液-气界面所需作的功(图4-15(*a*))，由迪普雷(Dupré)方程式表示

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \tag{4.29}$$

单一液体的凝聚功等于拉开单位横截面积液柱所需作的功(图4-15(*b*))，即

$$W_c = 2\gamma_A \tag{4.30}$$

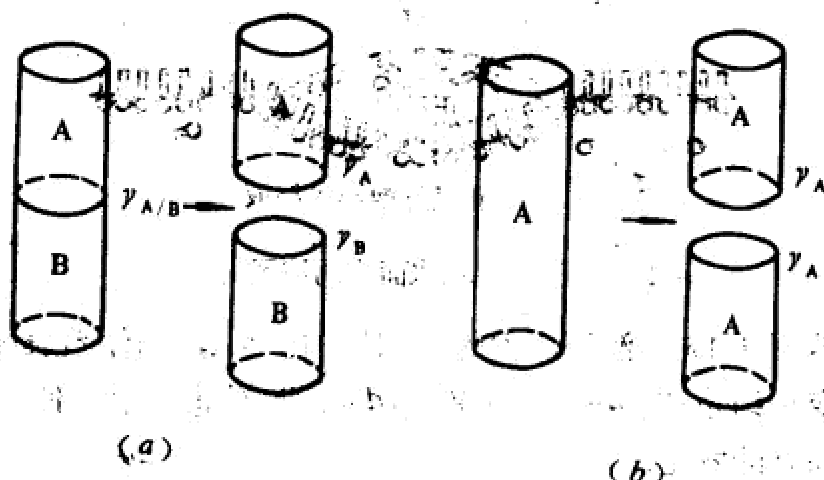


图4-15

(*a*)粘附功；(*b*)凝聚功

二、一种液体在另一种液体上的铺展

当一滴不溶性油处于纯净的水面上时，其状态表现为下列三种情况之一：

(1) 以凸透镜形式保留在水面上，如图4-16(不铺展)所示。

(2) 铺展成为薄膜，在均匀分布于表面上成为"双膜"以前，一直呈现干涉色(所谓双膜，是指膜的厚度足够使两个界



图4-16 水面上未铺展的油滴

面，也就是液-膜界面和膜-气界面互相独立并具有各自的表面张力。)

(3) 铺展成为单分子层，多余的油呈凸透镜状并保持平衡(图4-17)。

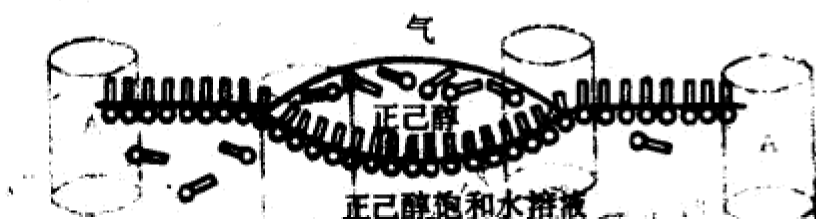


图4-17 正己醇在水面上的铺展

若图 4-16 中油滴所占的面积增加了dA，则体系表面自由能的变化约为$(\gamma_{油/气}+\gamma_{油/水}-\gamma_{水/气})dA$。如果此值为负值，则铺展过程立即发生。

哈金斯对"开始铺展系数"所下的定义(对油在水面上而言)为

$$S=\gamma_{水/气}-(\gamma_{油/气}+\gamma_{油/水}) \quad (4-31)$$

式中的表面张力应是在有关液相互相饱和之前所测得的值。因此，开始铺展的条件为$S\geqslant0$(表4-6)。

将上式代入迪普雷方程式，可得出铺展系数与粘附功、凝聚功之间的关系

$$S = W_{油/水} - 2\gamma_{油/气} = W_{油/水} - W_{油} \quad (4.32)$$

表4-6 液体在水面上的开始铺展系数[63] (mNm^{-1}) (20℃)

液　体	$\gamma_{水/气} - (\gamma_{油/气} + \gamma_{油/水}) = S$	结　论
正十六烷	72.8 − (30.0 + 52.1) = −9.3	在水面上不铺展
正 辛 烷	72.8 − (21.8 + 50.8) = +0.2	仅在纯水上铺展
正 辛 醇	72.8 − (27.5 + 8.5) = +36.8	在污水上也铺展

即当油对水的粘附强于其本身的凝聚时，则发生铺展.

油中的杂质（如十六烷中的油酸）可以减弱$\gamma_{油/水}$使S成为正值的能力. 水中的杂质通常可使S降低，因为杂质使$\gamma_{水/气}$的降低大于$\gamma_{油/水}$的降低，当$\gamma_{油/水}$已经很低时尤其如此. 因此，正辛烷能在清洁的水面而不能在污染的水面上铺展.

开始铺展系数没有考虑到液体的互相饱和，例如苯在水面上铺展时

$$S_{开始} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = +8.9 mN\,m^{-1}$$

但当苯与水有足够的时间互相饱和后，则$\gamma_{水/气}$减少至62.4 $mN\,m^{-1}$，$\gamma_{油/水}$减少至28.8$mN\,m^{-1}$，故

$$S_{最后} = 62.4 - (28.8 + 35.0) = -1.4 mN\,m^{-1}$$

此时界面的最后状态正好不利于铺展. 这使开始时的铺展停止进行，甚至使液膜略为回缩，形成很平的凸透镜，其余的水面被苯的单分子层所覆盖.

同样的情况适用于正己醇在水面上的铺展(图4-17).

$$S_{开始} = 72.8 - (24.8 + 6.8) = +41.2 mN\,m^{-1}$$

$$S_{最后} = 28.5 - (24.7 + 6.8) = -3.0 mN\,m^{-1}$$

§4-5　单分子层表面膜[63]~[66]

许多不溶性物质，如长链脂肪酸与脂肪醇能（借助于适当

的溶剂）在水面上铺展，且若空间允许的话，将形成厚度为一个分子的表面膜，其亲水基团—COOH 或—OH朝向水面排列，而憎水碳氢链背向水面排列。当所有的分子都聚集在表面上的一个分子层内时，这些不溶性的单分子膜，或称单分子层，代表液面吸附的一种极端情况。这种情况有助于我们对分子进行直接研究。不溶性物质膜与溶液中吸附的单分子层的区别在于，前者的表面浓度可以直接从已知铺展物的数量和表面积得出，而不需求助于吉布斯方程式。

单分子层表面膜中的分子，特别是当表面浓度很高时，通常以简单的形式排列。因而，我们可从研究单分子层的不同性质着手，获得很多有关单个分子的大小、形状与取向的知识。单分子层表面膜由于横向连接力的大小不同而具有不同的二维物理性能，这和三维物质的道理是一样的。

一、不溶性单分子层表面膜的实验研究技术

1. 表面压

单分子层表面膜的表面压是指由于单分子层表面膜所引起的表面张力降低——即单分子层表面膜对清洁界面的正常收缩张力所施加的膨胀压力

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

式中，γ_0 表示清洁界面的张力，γ 表示有单分子层的界面张力。

表面压随可供物质铺展的面积大小而变化，其关系可用 π-A（力-面积）曲线表示。π-A 曲线可看作是 p-V 三维物质曲线的二维等价（注：对1nm厚的膜来说，$1mN\ m^{-1}$ 的表面压等于 10^6Nm^{-2} 的体相压力，或约等于10atm）。

朗格谬尔-亚当（Langmuir-Adam）表面膜天平（或槽），是用盛有不溶性单分子层表面膜并能操纵其两侧阻挡片的装置来

直接测量π-A曲线，膜位于一个可移动的阻挡片和一个附着在扭力丝上的浮片之间(图4-8)。其表面压力直接用其作用于浮片上的水平力来测定，而膜的面积则可由可移动的阻挡片来改变。

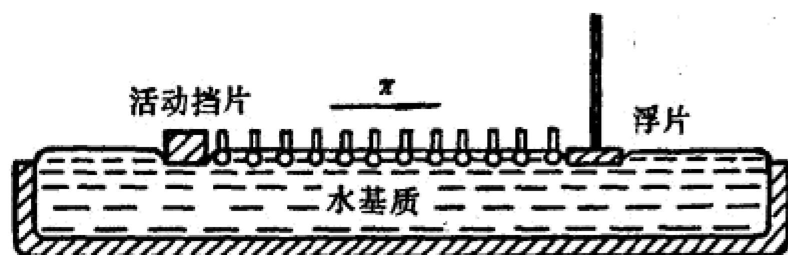


图4-18　朗格谬尔-亚当表面膜天平原理图

膜必须全部位于阻挡片与浮片之间而不得有任何溢漏。为此，槽壁、阻挡片和浮片均应为憎水性的，且液面应稍高于贮槽的边缘。在这方面，聚四氟乙烯制成的贮槽和附件是非常合适的。用纯净的石蜡或抗水硅酮树脂涂抹的石英或玻璃仪器所具有的憎水性质也是令人满意的。浮片两端都要涂上石蜡以防止膜的漏泄。

在铺展以前，贮槽的表面必须仔细进行清洁并使其不受到污染。使用的水应是二次蒸馏水。在浮片前后的液体表面可利用向浮片方向移动的阻挡片来清扫，并利用与水泵连接的毛细管来抽除表面杂质以保持清洁。

为了获得均匀的铺展，通常先将待测样品溶于某一溶剂中(如石油醚)，制成约0.1%的溶液。用微量滴管在液面的不同部位滴上总量约为$10^{-5}dm^3$的铺展溶液。待溶剂挥发后，就留下一个均匀的铺展膜。苯虽然也常用来作铺展溶剂，然而并不完全合适，因为它本身微溶于水且在界面上停留的时间太长(见§4-4)。

测量中将浮片保持在表面上的某一固定位置，用光学仪器定位并记下扭力丝所加的力，然后将此力除以浮片的长度就可得出膜的表面压。表面膜天平装在一恒温浴槽内，并进行遥控操作。用高精度的现代化仪器所测量的表面压可精确到0.01 mN m^{-1}.

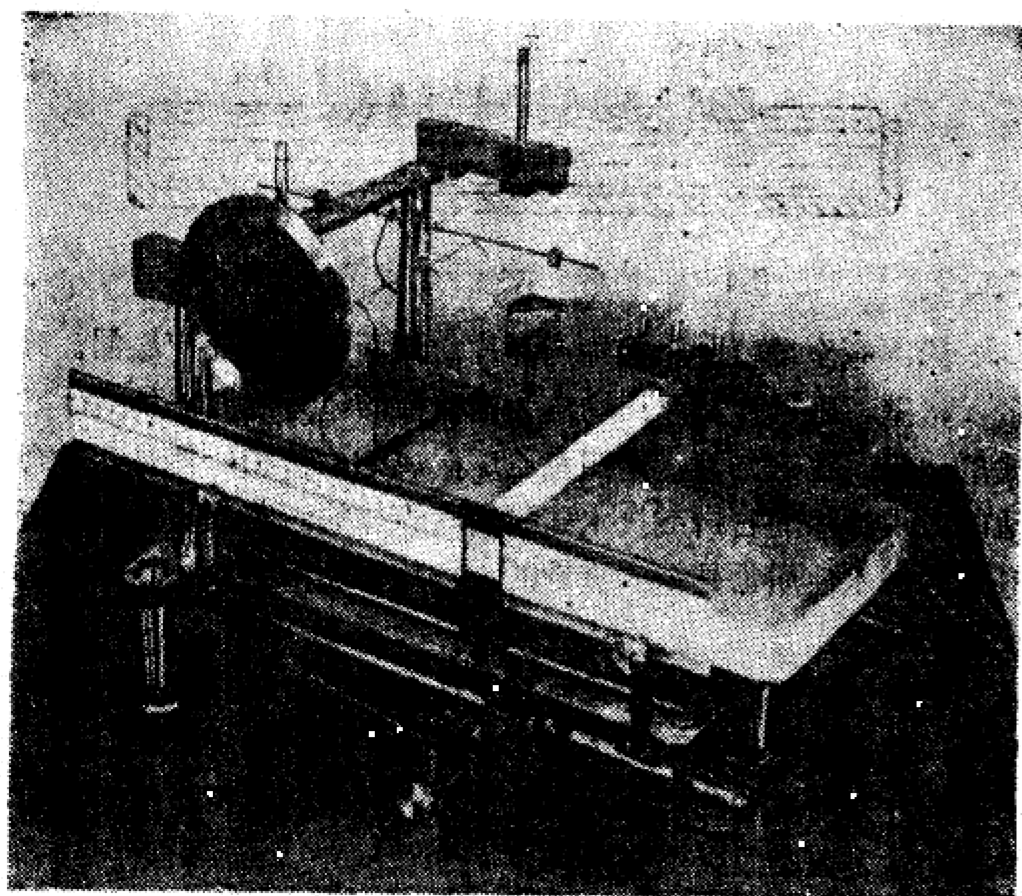


图4-19 表面膜天平

表面压也可用间接的方法来测量，即测量膜下液体（或基质）由于膜所引起的表面张力降低。例如，用维尔米挂片来代替浮片(图 4-5(*b*))。此法至少和朗格谬尔-亚当表面膜天平一样准确，并特别适用于油-水界面的膜[178]。其明显的优点是不

需要保持浮片背后液面的清洁．它可利用铺展物质的量来控制膜面积，由于省去了可移动的阻挡片，从而使装置进一步简化．

2．表面膜电势

在多相体系中，不同相界面之间存在着电位差．表面膜电位差是指体相基质液体与放在液体上的探头之间由于单分子层表面膜而引起的电位差变化．表面膜电位差可用空气-电极法和振动片法测定．

空气电极是由一尖端沉积钋的绝缘金属线制成，其尖端高出液面1～2mm，由于沉积钋而使电极与液面之间的空气隙能导电．

在振动片法中，一个小的金盘或镀金盘被置于液面上0.5mm处．盘的振动(约等于200Hz)使气隙两边相应的电容量发生变化，这样就形成了交变电流，其大小决定于空气隙两端的电位差．此法比空气电极法准确，ΔV可测量到0.1mV，但有时也会出现反常现象．此法也可用于油-水界面．

通过对表面膜电势的测量，可以获得有关膜分子排列方式的资料．若不是绝对的话，可把膜看成平行板电容器，则可得到下面的近似表达式

$$\Delta V = \frac{n\mu\cos\theta}{\varepsilon} \tag{4.33}$$

式中，n为单位面积的膜分子数，μ为膜分子的偶极矩，θ为偶极的倾角，ε为膜的介电常数(见§7-1)．

表面膜电势测量，也可用于研究表面的均匀性或不均匀性．倘若存在两个表面相，则当探头在表面上移动或当人对着表面轻轻吹气时，表面膜电势将大范围地波动．

二、表面流变学[67]

由单分子层表面膜所导致的表面层的粘度变化称为表面粘度。对于不同物理状态的单分子层，可用表面粘度测量法进行区别。

表面粘度的定性概念可通过观察滑石粉是否易在表面上被吹散来表述，大多数不溶性膜的表面粘度约在$10^{-6} \sim 10^{-3}$kg s^{-1}（对1nm厚的膜来说，这相当于$10^{3} \sim 10^{6}$kg m^{-1}s^{-1} 的体相粘度）之间。这类膜可用阻尼振荡法来研究（图4-20）。对一长度为 l 的铂片和惯性矩为 I 的小盘，其关系式为

$$\eta_s = \frac{9.2I}{l^2}\left(\frac{\lambda}{t} - \frac{\lambda_0}{t_0}\right) \tag{4.34}$$

式中，λ 为阻尼振荡中相连振幅比的对数（$\log_{10}$），t 为振荡周期，下标“0”指洁净表面。

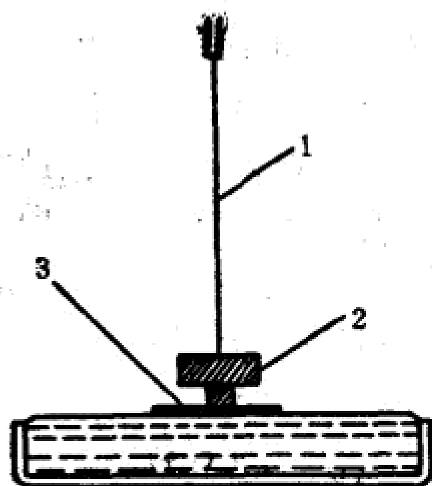


图4-20 用阻尼振荡法测量表面粘度的装置

1—扭丝；2—惯性盘；3—铂片（铂板、铂环等）

许多不溶性膜，尤其是蛋白质膜，表现出粘弹性质（见第九章）。为研究在恒定切应力下的膜蠕动，人们设计了一种表面流变计[179]。加一恒定的扭应力于一悬吊在扭力丝的铂环上，其在界面平面上的旋转速度可用时间函数来衡量：

表面流变学实验在研究乳状液和泡沫的稳定性(见第十章)及润滑剂、粘附剂等的有效性方面是十分有用的。

三、单分子层表面膜的电子显微镜图

不溶性表面膜可用电子显微镜进行观察[68]. 首先将膜从其基质上转移到火棉胶支撑物上，然后用与表面成α (约15°)角度的金属原子束投影(图4-21). 若测得未涂金属区域的宽度为x，则膜厚为$x\tan\alpha$; 例如，所显示的厚度为5nm的n-$C_{36}H_{73}COOH$膜——正符合垂直定向的单分子层的厚度。当膜被压缩时，这种方法也可用于跟踪表面状态的变化。

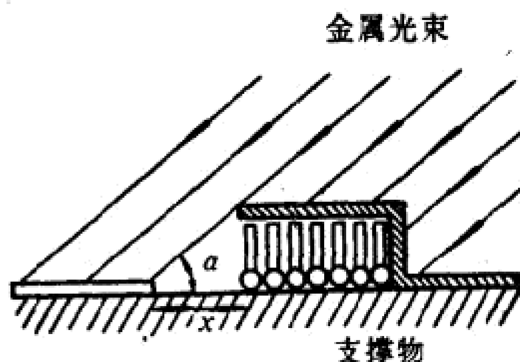


图4-21

四、单分子层表面膜的物理状态

二维单分子层表面膜可以不同的物理状态存在，这与固态、液态和气态的三维物质状态相似。表面膜最好根据膜分子间，包括末端基团间的横向粘附情况进行分类。膜性质主要由离子化程度(包括物质的pH)和温度等因素决定。单分子层表面膜可大致分为：

(1) 凝聚(固态)膜，分子排列紧密且竖对着液面。

(2) 扩张膜*，膜仍是凝着的，但占据的面积较凝聚膜大

---

* 题头系译者所加.

得多。因为它们表现为高度的可压缩性，所以没有真实的三维等价。有许多这种不同类型的扩张膜[22]，其中最重要的是液态扩张状态膜，但这里不准备详细讨论它。

(3) 气膜或蒸气膜，分子分散并独立地在表面游荡，对屏挡物不断撞击而产生一定的表面压。

气态膜

形成理想气态膜的主要条件是，组成它的分子所占的体积必需是可以忽略的，且分子之间又无横向粘附力，这种膜将服从理想气体(二维空间)状态方程式 $\pi A = kT$——即 π-A曲线为一等轴双曲线。当然，理想状态是不能得到的，但一些不溶性膜皆近似地属于这种状态。尤其是在大面积和低表面压力下，可溶性物质的单分子层在正常情况下是气态的。如将表面活性剂稀释到足以使表面上溶质-溶质间的相互作用可以忽略不计时，则表面张力的降低与浓度的关系将接近于线性，即 $\gamma = \gamma_0 - bc$(其中 b 为常数)。

故

$$\pi = bc$$

且

$$d\gamma/dc = -b$$

代入吉布斯方程式

$$\left(\Gamma = \frac{-c\,d\gamma}{kT\,dc}\right)$$

得

$$\Gamma = \frac{1}{A} = \frac{\pi}{kT}$$

即

$$\pi A = kT \tag{4.35}$$

式中，A为每个分子的平均面积。

以十六烷基三甲基溴化铵为例(图4-22)，膜中的分子离子

化为$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3^*$，并且在水相中互相排斥，所以在$\pi$-$A$曲线的各点中，$\pi$是相对较大的。在气-水界面，$\pi$-$A$曲线接近于$\pi A=kT$，这也许是由于链间吸引力与电斥力的大小相同的缘故。然而在油-水界面，则$\pi A>kT$，这是因为在膜分子间的电斥力胜过链间吸引力的缘故。碳链长为C_{12}(或稍短)的脂肪酸和醇在室温的水面上扩张时，不能产生完整的气态膜，其$\pi A<kT$，当压力大和面积小时尤其如此[64]。

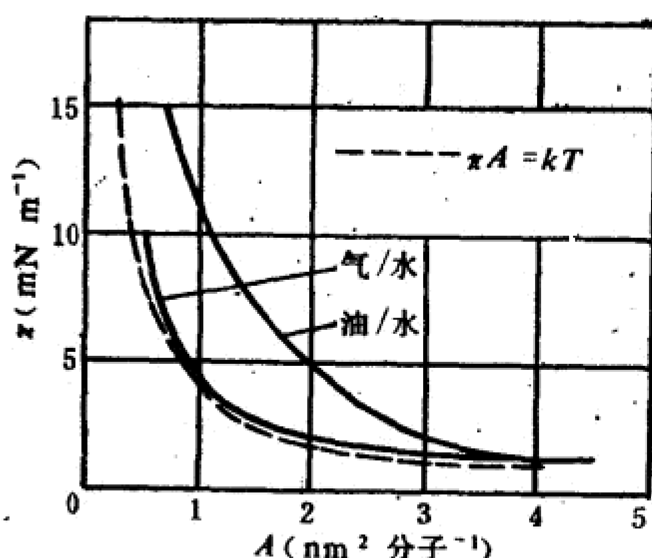


图4-22　气-水、油-水界面上的十六烷基三甲基溴化铵的π-A曲线(20℃)

凝聚膜

硬脂酸、软脂酸和更长的直链脂肪酸在室温下都可形成凝聚膜。当膜分子的面积较大时，脂肪酸分子彼此并不完全分开，这是因为碳氢链之间的凝聚力足够使膜分子在表面上形成小团或"小岛"状态(图4-23)。由于这种强大的凝聚倾向，因此，当

---

* 原文误为$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$，已改正——译者注.

膜受压时，其表面压很低；当分子排列紧密时，则表面压迅速上升。



图4-23

当软脂酸在稀盐酸表面上铺展时，在0.25nm^2分子$^{-1}$附近，首先观察到压力上升，这相当于末端基团的初始排列面积（图4-24）.然后，在0.205nm^2分子$^{-1}$附近，其π-A曲线陡然上升，这也许是由于末端基团的重迭和碳氢链的交互联锁而使排列更为紧凑的缘故．不论其链长如何，对直链脂肪酸来说，极限面积为0.20～0.22nm^2分子$^{-1}$．这时，膜分子的排列接近于晶体状态，用X光衍射测得，在常温下软脂酸分子的横截面积约

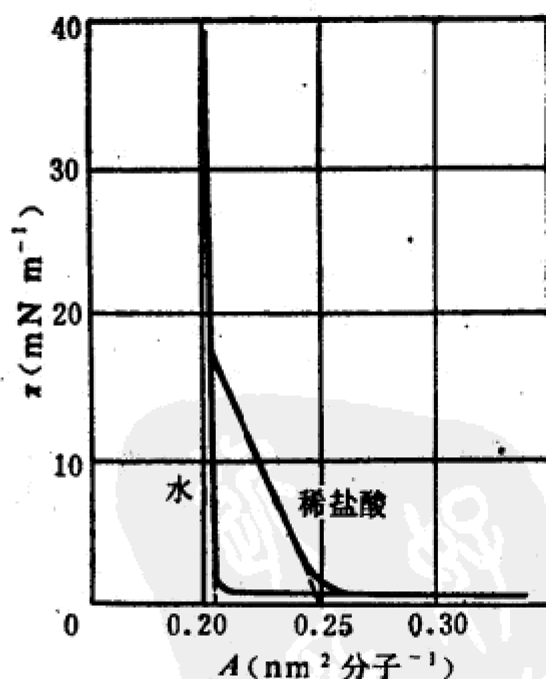


图4-24 硬脂酸在水面和稀盐酸液面上铺展的π-A曲线（20℃）

为0.185nm²。若企图压缩一个凝聚膜，使其超过此极限面积，则将导致膜的破裂或弯曲。

扩张膜

油酸（图4-25）所形成的膜远较相应的饱和脂肪酸（如软脂酸）大得多，也就是说，对于任何π值，A都比较大*。由于它具有双键，所以碳氢链之间的凝聚力比脂肪酸小，而对水表面的亲和力较大。压缩油酸膜，可迫使双键向上离开液面，从而使碳氢链位于垂直位置。如π-A曲线所示，此过程是逐渐进行的。与此相符，稀的酸性过锰酸盐溶液对油酸单分子层表面膜的氧化速率随面积的增加而增加。

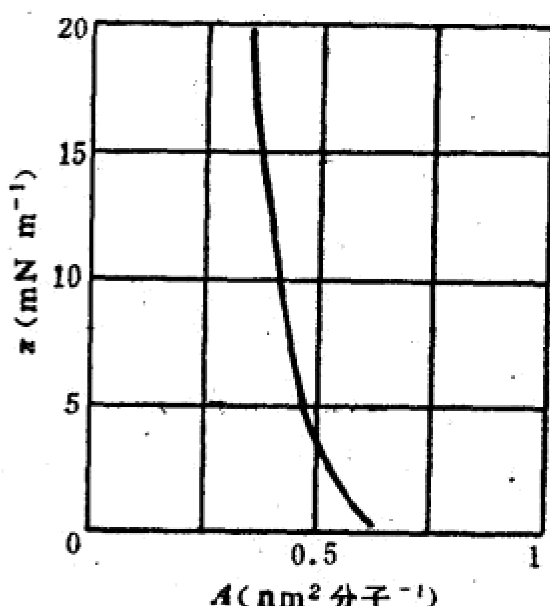


图4-25 油酸在水面上的π-A曲线（20℃）

许多实例可以证明，当膜受压时，在气相与凝聚状态之间有明显的过渡状态。其π-A曲线与蒸气液化的安德鲁（Andrews）三维p-V曲线相似。以十四酸的π-A曲线示意图（图4-26）

* 原文误为任何A值，π都比较大，已改正——译者注。

为例，当超过8nm²分子⁻¹时，该膜呈气态；但当压缩到0.5nm²分子⁻¹时，就变为液态扩张膜了。表面膜电势的波动证实了非均相和过渡状态的本质，过渡状态每个分子的膜表面积为0.5～8nm²。

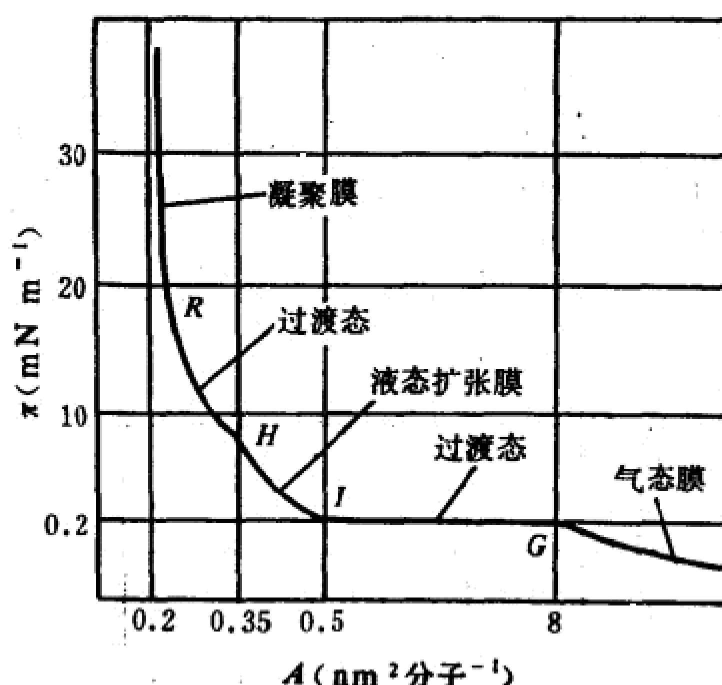


图4-26 十四酸在0.1mol dm⁻³HCl 上铺展的π-A曲线(14℃)

液态扩张膜服从于状态方程式

$$(\pi-\pi_0)(A-A_0)=kT \quad (4.36)$$

此方程式与范德华方程式相类似。朗格谬尔提出了液态扩张膜理论，这种理论已被人们所接受。他把单分子层表面膜看成是一种双重膜，其中头部基团处于一种二维搅动状态，而碳氢链引力则维持着膜的凝聚性[180]。

五、影响单分子层表面膜物理状态的因素

如前所述，单分子层表面膜的物理状态取决于组成的分子

间的横向凝聚力。适当选择链长和温度；直链脂肪酸和醇等可显示出各种不同的单分子层的表面状态，一个 CH_2 基团相当于约 5～8K 的温度变化。

横向凝聚力也取决于膜分子的几何形状与排列方向，因此，下列因素将有利于扩张膜的形成：

（1）大的头部基团妨碍有效密集，因此也就妨碍了碳氢链之间的最大凝聚。

（2）一个以上的极性基团——如不饱和脂肪酸、羟基酸。在分子能够按垂直方向排列以前，需要一个膜压力，以克服第二个极性基团与水基质之间的吸引力。

（3）一个以上的碳氢链位于分子极化部分的不同方向——如酯类、甘油酯。

（4）弯曲的碳氢链——如巴西烯酸（反-$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$），它有一个直碳氢链，能形成凝聚膜；而芥酸（顺-$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$），含有一个弯曲的碳氢链，则产生一个极度扩张的膜[180]。

（5）支羟链。

基质的性质（尤其是 pH）对可离解的单分子层表面膜是重要的。当铺展在碱性基质上时，由于离子化和随之而来的羧基间的排斥，脂肪酸单层在较低温度下就可形成气态或液态扩张膜。溶于基质中的电解质也对膜的状态有明显影响；如 Ca^{2+} 与脂肪酸膜形成不溶性的钙皂（除非 pH 值很低），从而使膜变得较为凝聚。

六、单分子层表面膜的蒸发

1．水的保存

热带国家的湖泊和储水池每年由于蒸发而损失约 3 米厚的一层水，为了减少这种损失，可以利用不溶性单分子层表面膜

来覆盖水面。如使用十六烷醇的单分子层表面膜，就能使水的蒸发率降低40%，不溶性单分子层表面膜也有平息表面波纹作用。

为了使水的蒸发降至最小程度，需要一个排列紧密的单分子层表面膜，它在充分压缩的状态下可挤出任何表面杂质。这这个单层膜还必须具备自我愈合的能力，以抵抗不良气象环境，如刮风、灰尘和下雨的影响，所以它还应有铺展能力。根据上述条件，一般使用市售的十六烷醇(其中含有一些甾醇、十四醇和油醇)就可以满足要求。

单层可先以溶剂或以粉末的形式铺展开来(以后者为好)。通常在水面上的某些地方装置着一些小舟，它能使单分子层物质缓慢地漏出，以补充经常性地损失。氧容易通过不溶性单层进行扩散，然而由于表面较为平静，液面下氧的含量较少(不是正常的90%饱和而是80%饱和)，但这对水面下的生命并无影响。

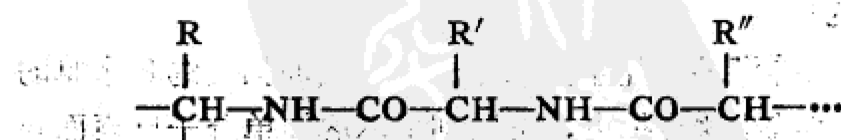
2. 液滴表面的单分子层

煤矿上用于捕集尘埃的液滴，其蒸发是很严重的，除非液滴的表面覆盖着一层保护性不溶性膜。只要预先将少量十六醇加到水中，则液滴的寿命可延长几千倍。城市上空烟雾中的煤焦样物质和灰尘等，由于形成单分子层而使雾难于消散。

七、蛋白质表面膜

高聚物表面膜，尤其是蛋白质，是表面膜的又一广阔研究领域。

蛋白质的基本结构，如氨基酸残基，它们经肽键按一定顺序连接成多肽链：



$$-\underset{\displaystyle |}{\overset{R}{}}\!\!\!\!\!CH-NH-CO-\underset{}{\overset{R'}{|}}\!\!\!\!CH-NH-CO-\overset{R''}{|}\!\!\!\!CH-\cdots$$

一个肽链可以由成百个这种氨基酸残基构成。这些多肽链常呈螺旋形，在两个相邻的—NH—和—CO—基团之间，系由氢键连接而使其稳定。据此，球蛋白的螺旋形多肽链再折迭在一起，而产生一个紧密的且几乎是球形的分子。这种构型是通过氢键、非极性基团间的范德华力、二硫横键等来维持的。

多肽链在排列上的任何明显改变，若不涉及其基本结构，则被称为“变性”。常用的变性剂是那些可能改变氢键和其他弱稳定键的物质——如酸、碱、醇、尿素、热、紫外光和表面力。

蛋白质变性伴有溶解度的明显降低，通常(但不一定)是一个不可逆过程。蛋白质能被高能气-水和水-油界面间吸附与变性，这是由于肽链的打开使大多数憎水基团背离水相，而大多数亲水基团向着水相的缘故。

若有少量蛋白质适当地分散在水基质表面，则其中的大部分将发生表面变性，且在其溶解前形成一个不溶性的单分子膜。因此，早已用于研究铺展的不溶性物质的单分子层表面膜的方法，也可用于研究蛋白质膜。常用的铺展溶液是约含有0.1%蛋白质的酒精和醋酸钠水溶液的混合液(图4-27)。

蛋白质膜被压缩到约$1 m^2 mg^{-1}$以下时，将导致多肽链的紧密排列与逐渐形成一个凝胶状结构。在表面压力约为15～20 $mN\ m^{-1}$时，膜将发生依时性崩解，成为不溶性纤维束。被压缩的蛋白质膜所占有的面积，通常用π-A曲线中接近直线部分并外推到π等于零的有限面积来表征。还有一个更为满意的表达方式，就是用X光衍射测量蛋白质纤维在紧密排列时的膜面积，作为其可压缩至最小时的面积[69]——即π-A曲线斜率最大处的面积。这个面积约与膜的崩解相当。毫不奇怪，这个面积在不同蛋白质之间并无多大差异，因为构成它们的氨基

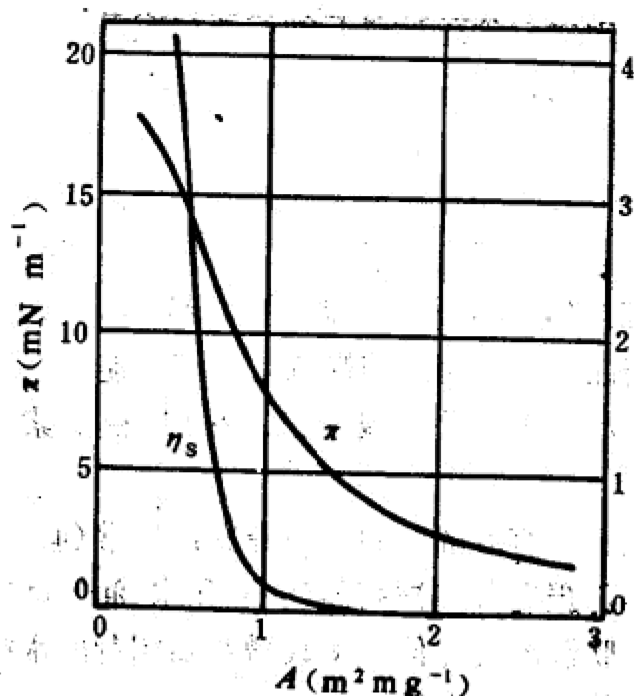


图4-27 在石油醚-水界面上的β-球蛋白膜的π-A 和 η_s-A曲线[181]

酸残基的平均体积变化不大。

能够形成膜的蛋白质在天然状态下均呈球形，直径约为 5～10nm。由于$1m^2mg^{-1}$的限制面积约相当于$0.15nm^2$ 每肽链残基，或者说，膜的厚度仅为0.8～1.0nm，显然，其中某些多肽链在表面处被打开。而蛋白质在油-水界面上被打开更甚。

在低压下(约$1mNm^{-1}$)，蛋白质膜有呈气态的趋势，因此可以测得其相对分子质量。

对于一个理想的气态膜

$$\pi A_m = RT$$

式中，A_m 为成膜物质的摩尔面积。因此

$$\pi AM = RT.$$

其中，A为单位质量的面积，M为成膜物质的摩尔质量。为了认识理想气体的性质，实验数据必须外推至表面压为零——即

$$\lim_{\pi \to 0} \pi A = \frac{RT}{M} \tag{4.37}$$

铺展的蛋白质的相对分子质量曾用表面压测量法来测定[70]。许多情况下，它们与体相溶液中的相对分子质量相近。当然，对相对分子质量显著低于体相溶液中的数值的也有报导。这表示蛋白质分子在表面离解成为亚单元。

八、混合膜中的相互作用

人们对混合表面膜，尤其是那些在生物学上有重要意义的膜，曾进行过大量的研究。

实验表明，在一个混合单分子层表面膜中，按化学计算的比例的各组分之间存在着相互作用，通过测量部分分子的面积或研究混合膜的崩解，就可找到这种相互作用的依据。一个混合膜中各组分的分子面积在发生相互作用时，常与各自的分子面积不同。一个混合膜可因下列两种方式之一而发生崩解：(*a*)不发生相互作用，但一个组分取代了另一个组分(通常在被取代物质的崩解压力下)；(*b*)相互作用的混合膜整个地发生崩解，此时的表面压与任何单个组分皆不同，通常大于任一组分的崩解压。

另一种相互作用，是基质中的表面活性剂穿透到铺展的单分子层表面膜(即单层)内，这种穿透作用可通过将表面活性剂注射到紧靠基质单层的下面来进行研究：(*a*)若被注射的物质与单层之间不发生缔合，则π与ΔV均无变化；(*b*)若被注射物质吸附在单层下面而不发生真正的穿透，则ΔV的变化可观，但π的变化甚微；(*c*)若被注射物质穿透了单层(即在被注射的与原单层的极化与非极化部分之间发生了缔合)，π将发生显著变化，而ΔV将表现为某一中间数值，即介于原单层的ΔV与被注射物质的ΔV之间的数值。当单层排列紧密时，

则不易发生穿透现象。

往往希望有一个带电的表面膜(例如在乳状液中)；而这种膜的头部基团间的排斥通常会使膜变得不相连接。既带电荷又相连接的表面膜可用离子型与非离子型表面活性剂的混合物制成，尤其当表面活性剂分子的结构特征显示出彼此间的群集甚为有效时更是如此。

九、生物膜[71]~[73]

生物膜主要由脂蛋白构成。歌尔特 (Gorter) 和格仑德 (Grendel)[182]首先进行了膜结构的经典实验。他们从一定数量的红细胞膜中提取脂质，然后将它分布在气-水界面，发现膜被压缩到一个有限面积，该面积相当于原红细胞膜面积的两倍。据此，丹聂尼(Danielli)和戴维森(Davson)[183]提出了细胞膜主要由脂质双分子层构成，其碳氢链向着膜内侧，而亲水基团朝着膜外侧（见§4-3)。这种细胞膜结构的基本成因如同胶团那样，是憎水键合的结果[65]。细胞膜对特异代谢物的通透性，提示了其结构不能仅用脂质双分子层来说明。现在认为，在脂质双分子层上还吸附及镶嵌着蛋白质[74]，如图 4-28 所示。

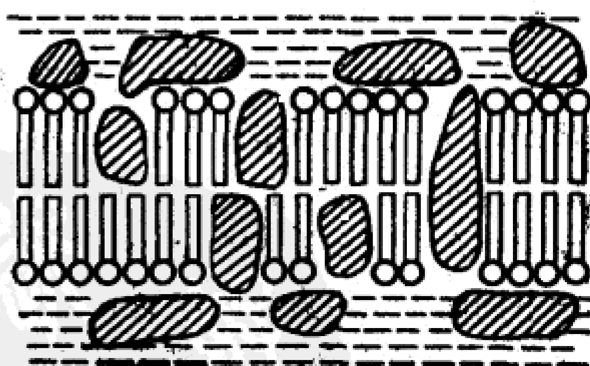


图4-28 生物细胞膜示意图

（磷脂双分子层中碳氢链朝膜内侧面，亲水基团朝膜外侧面排列，蛋白质穿透到膜中，即图中阴影区，或吸附在膜表面）

人工制成的单分子层表面膜成功地作为研究某些生物过程的模型。舒尔曼(Schulman)和瑞迪尔(Rideal)[184]用单层技术研究了凝集(凝固)剂和溶解剂对红细胞的作用。以80%麸蛋白和20%胆甾醇所构成的混合膜被用来代替红细胞膜，并发现溶解剂能穿透这种单层膜，而凝集剂仅被吸附在膜的下面。这意味着由于溶解剂穿透到膜内，而使红细胞的结构发生了变化(溶解)，但凝集剂仅吸附在膜的表面。

第五章　固-气界面

§5-1　固体对气体与蒸气的吸附

当气体或蒸气与纯净的固体表面接触时，部分气体或蒸气分子就会以吸附层的形式附着在固体的表面。一般来说，将固体称为吸附剂，而将气体或蒸气称为吸附质。但整个固体由表及里均匀地吸附气体的情况也是有的，故有时也很难用实验的方法来区分吸附和吸收，所以，我们有时用“吸着”一词来泛指一般的固体摄取气体的现象。

所有固体都能吸附一定量的气体，其吸附达平衡时的吸附量视温度、气体压力和固体有效表面积而定。所以，最常见的吸附剂是多孔固体，例如木炭和硅胶（其内表面积可达1000 m^2g^{-1}之多），以及精研粉末。在给定温度下，平衡时气体吸附量与其压力的关系称为吸附等温线（如图5-1，5-5～5-7，5-9，5-11所示）。

吸附作用使固体表面存在的不平衡力降低，因此，也就是降低了不均匀相体系的表面自由能。从能量上来说，对待固体表面和对待已经讨论过的液体表面原则上是一致的。从活度上来说，固体和液体表面的主要差别在于固体表面是不均匀相，其性质在某种程度上取决于原始条件。

一、物理吸附[3],[4],[75]~[80]和化学吸附[3],[81]~[83]

固体对气体和蒸气的吸附所涉及的力也许与液化中的力相似，是非选择性的范德华力。或许还有较强的选择性力，比如

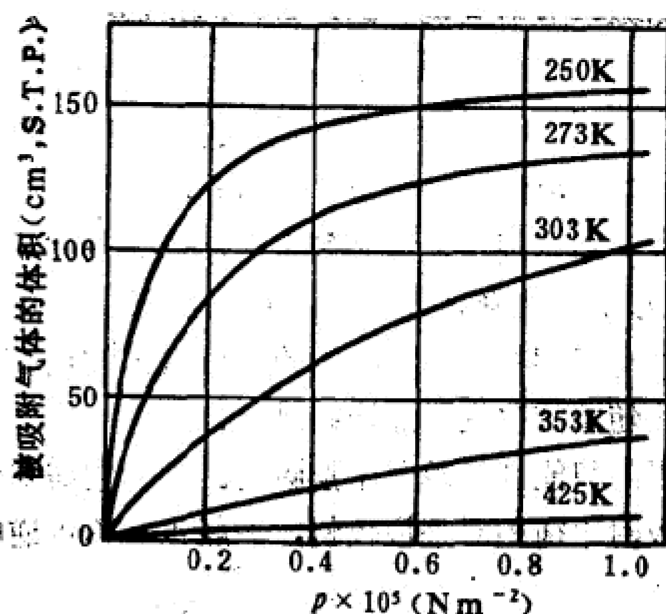


图5-1 氨在木炭上的吸附等温线[185]

那些在化学键形成过程中起作用的力。前者造成物理吸附，而后者造成化学吸附。

吸附发生时，气体分子只限于二维运动。因此，气体吸附过程将伴随着熵值减小。由于吸附也涉及到自由能的降低，因此，由热力学关系式得到

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{5.1}$$

显然，$\Delta H_{吸附}$ 应该是负值，也就是说，固体对气体和蒸气的吸附总是一个放热过程*。故气体吸附量（在平衡条件下）随温度的下降而增多（见图5.1）。吸附热可通过量热法直接测量。恒容吸附（定量吸附）热可以由可逆吸附等温线并通过克劳修斯-克拉贝龙（Clausius-Clapeyron）方程式算出

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V = \frac{-\Delta H}{RT^2} \tag{5.2}$$

*该论点不一定适用于溶液和胶团化溶液对气体的吸附过程，因为很可能要发生某些结构改变（例如去溶剂化作用），净熵变可能是正值。

气体的物理吸附热与其凝聚热相似，例如，氮气在铁表面的物理吸附积分热约为 $-10kJ\ mol^{-1}$（氮气的液化热为 $-5.7kJ\ mol^{-1}$）。一般来说，化学吸附热要大得多，例如，氮气在铁表面的化学吸附积分热约为 $-150kJ\ mol^{-1}$。

物理吸附总是很快就能达到平衡，因为没有活化能的问题，并且（除由毛细凝聚带来的复杂性之外）其过程一般是可逆的。也可能有多层物理吸附，因为在该气体的饱和蒸气压下，物理吸附将随着液化现象而连续进行。

化学吸附只能发生单分子层吸附。因为它需要活化能，所以，达到吸附平衡相对来说较慢。一般也是不可逆的。图5-2

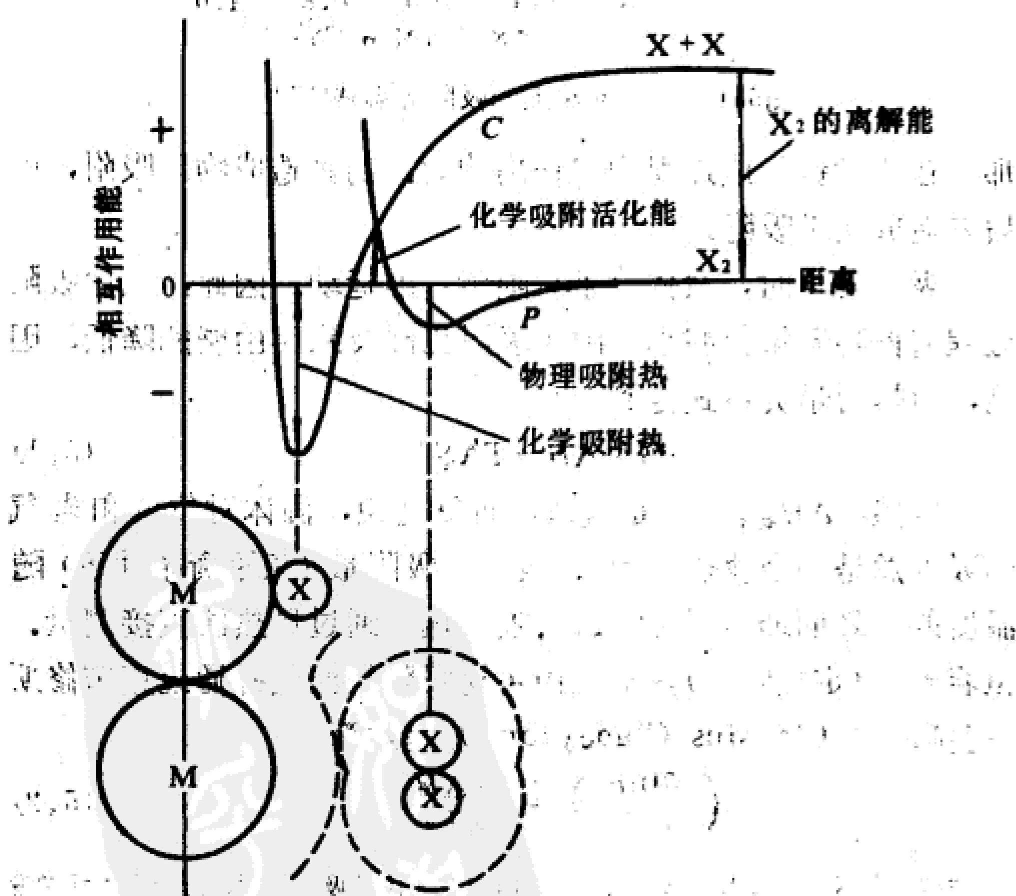


图5-2　物理吸附和化学吸附的势能曲线

为双原子气体 X_2 在金属M上吸附的势能曲线，它说明了物理吸附和化学吸附的机理。

P 曲线表示M与 X_2 之间的物理作用能，它既包括由伦敦-范德华色散力所引起的短程负（吸引）能量，同时也包括因电子云相互重迭所造成的更短程的正能量（波尔（Born）排斥力）。如果有永久偶极子存在的话，将有更多的范德华引力发生作用。范德华力的机理将在§8-1中讨论。

C 曲线表示化学吸附，其中吸附质 X_2 离解成 $2X$。X_2 的离解能在横轴的远端标出。曲线的另一特点是有一个较深的谷值，它表示化学吸附热，其所处的位置与固体表面间的距离比物理吸附中出现的浅谷值与固体表面间的距离要近些。

从图中可看出，首先发生物理吸附是化学吸附的重要特征。如果不存在物理吸附，那么化学吸附的活化能则等于被吸附气体分子的离解能。然而事实上是，气体分子先发生物理吸附，然后吸附质分子通过低能途径接近固体表面，在 P 与 C 曲线的交点处发生从物理吸附到化学吸附的转换，该点的能量值等于化学吸附的活化能。其大小取决于两种曲线的形状，并随体系的不同而有很大的差别。例如，氢在大多数金属表面的化学吸附活化能值就比较低。

如果化学吸附活化能较大的话，那么在低温下，化学吸附的速率非常低，以致在实际上只能观察到物理吸附。

图 5-3 表示了在指定压力下，气体在固体表面上的吸附量与温度之间的关系。曲线 1 表示物理吸附平衡；曲线 2 表示化学吸附平衡。在化学吸附缓慢，但又不能忽略的那些温度下，吸附的程度由非平衡曲线 3 表示，此曲线的位置取决于达到平衡时所需要的时间。

二、气体吸附量的测定

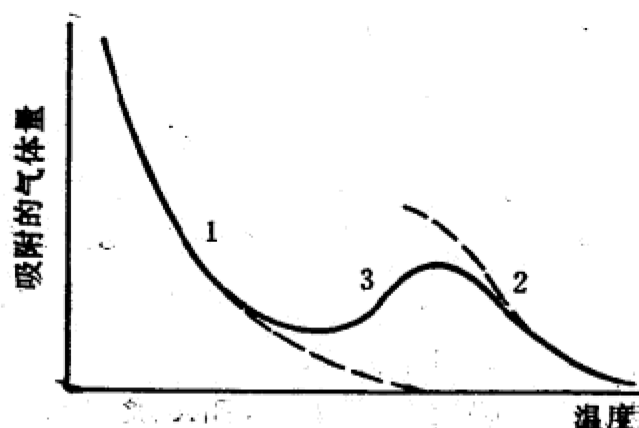


图5-3　物理吸附和化学吸附间转变的吸附等压线

通常，所选用的固体吸附剂首先必须尽可能地脱掉原先所吸附的气体和蒸气。经过几个小时的脱气，使压力至10^{-4}Torr左右，就能除去物理吸附的气体。若固体不加热至高温（100～400℃），那么，要想完全除去化学吸附的气体是很困难的，甚至是不可能的。而这些处理也许会引起烧结，从而使固体的吸附能力发生变化。

将已脱气的吸附剂装入一个已抽空的、不漏气的容器中，再通入已知量的气体吸附质，就可测得该气体或蒸气的吸附量。其最大吸附量可用容量法或重量法测得。

容量法主要用于从气体（特别是氮气）吸附的测量中来确定固体的比表面积（见§5-1，七）。将气体盛入气体量管中，由压力计读出其压力（见图 5-4）。装置中所有部件的体积都须经过校准，这样，当气体加到吸附剂样品上时，吸附量的大小便可根据读到的平衡压力数据计算出来。据此，吸附等温线就是通过在不同压力下对一系列吸附的气体量的测定而获得的。

重量法可用来研究气体和蒸气的吸收。将净化后的气体和蒸气引入已脱气的装置中，其称重盘上盛有吸收剂样品，记下

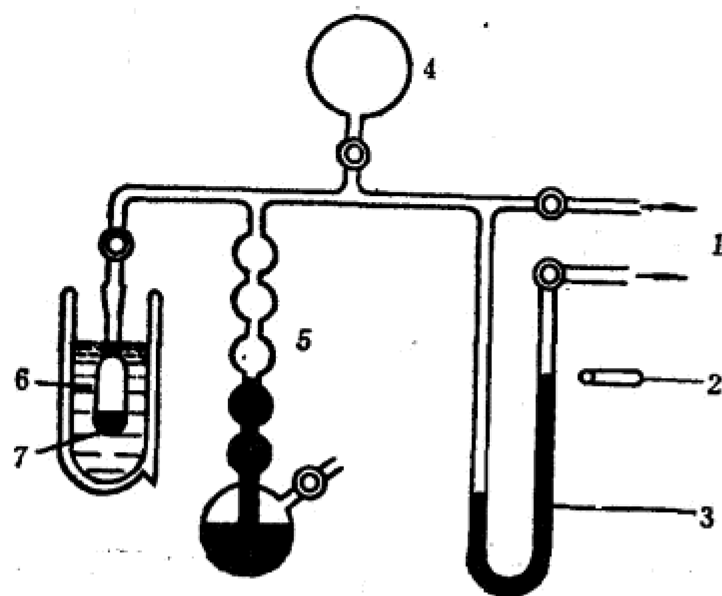


图5-4 用容量法测定气体吸附量的装置(77K)

1—真空系统；2—测高计；3—压力计；4—气体储器；5—气体量管；6—液氮；7—吸附剂

压力值，根据吸收剂样品重量的增加可直接量出吸收量。麦克本和巴克 (Bakr)[186]最初是用预先刻好刻度的石英弹簧来称量样品，现在此法已基本上被横梁式真空微量天平[76] 所取代。

另一种测量气体吸附的方法，可不需真空设备，它是尼尔森(Nelsen)和爱格斯梯敦 (Eggersten)[187]创造的，与气相色谱法有共同之处．由吸附质(常常是氮气)与气体载体 (常常是氦气) 组成的混合气，在室温下通过固体吸附剂样品．当混合气体进出于放置样品的容器时，被样品吸附的气体由一对热导检测器所监测．当平衡建立后，即可将样品冷却(例如浸入液氮中)．由于气体被吸附，则出口处气流中的吸附质暂时减少，热导检测器失去平衡，被吸附的气体量可用带记录的电位计所测得的峰位下的面积来计量．样品一经加热，就立即发生解吸，给出等面积的负峰值．当用BET法测定表面积时，采用这

种技术特别有用（见§5-1，七）。

三、吸附等温线的分类

以下三种现象也许与物理吸附有关：

(1) 单分子层吸附；

(2) 多分子层吸附；

(3) 毛孔或毛细凝聚。

这些现象往往交迭出现，因此对吸附现象的解释是相当复杂的，布鲁诺尔（Brunauer）[84]将吸附等温线分成五类，如图5-5所示。

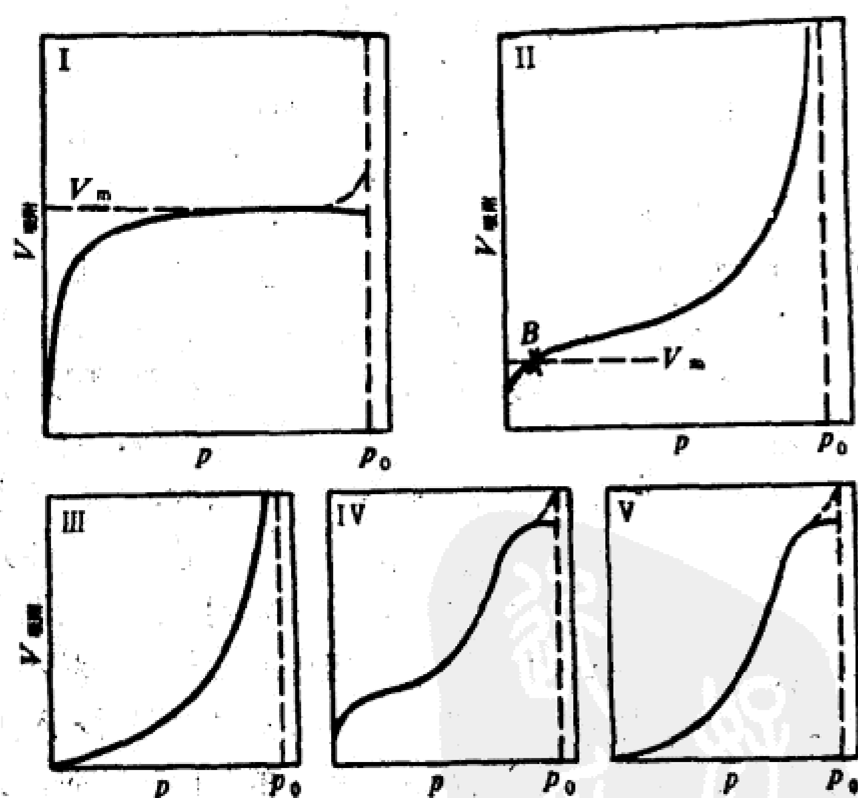


图5-5　布鲁诺尔吸附等温线分类图[84]（p_0为饱和蒸气压）

第I类等温线（例如NH_3在木炭上的吸附，273 K）表示吸

附量很快地随压力的增加而增加，直到某一极限值为止。它被称为朗格谬尔型等温线，由单层吸附所得。化学吸附等温线与此形状相似。第Ⅰ类等温线也同样出现在微孔性固体的物理吸附中(例如氮气在活性炭上，77K)。

第Ⅱ类等温线(例如氮气在硅胶上，77K)是常见的，它表示无孔性固体的多层物理吸附，常称为S型等温线。对这些固体来说，*B*点表示单分子吸附层的形成。微孔性固体的物理吸附也可以形成第Ⅱ类等温线。在此，*B*点既表示整个表面的单分子层吸附，也表示在毛细孔中的凝聚。曲线的其余部分象无孔性固体那样，表示多层吸附。

第Ⅳ类等温线(例如苯在氧化铁凝胶上，320K)在饱和蒸气压附近出现的水平线段，可以认为这是在多孔性固体上发生了毛细凝聚的结果，其有效孔径常在2～20nm之间。吸附量的上限主要由孔的体积决定。

第Ⅲ类(例如溴在硅胶上，352K)和第Ⅴ类(例如水蒸气在木炭上，373K)等温线表明，吸附气体的体积开始上升得并不快，这一般发生在第一个单分子层的吸附力相对较小时。这类等温线均较少见。

许多吸附等温线处于上述两种或更多种等温线的中间状态。此外，还有些等温线是完全不符合布鲁诺尔分类的，其中最值得注意的是阶梯型等温线，如图5-6所示。阶梯型等温线常与均匀固体表面的吸附有关，每一个台阶对应着一个完整的单分子吸附层(见§5-1，六)。

四、毛细凝聚

前面已经指出(见§4-1)，凸面上的蒸气压比相应平面上的蒸气压大。而润湿毛细管壁的液体，其液-气界面是凹面。这些蒸气压的差别可由凯尔文公式求出。

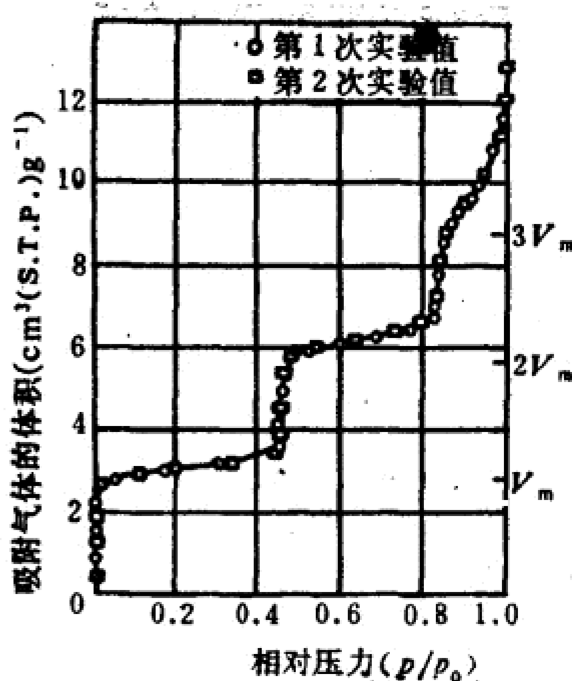


图5-6 氮在碳黑(在3000K时石墨化)[188]上吸附的阶梯型等温线(90K)

$$RT\ln(p_r/p_0) = -\frac{2\gamma V_m\cos\theta}{r} \tag{5.3}$$

式中，r 是毛细管半径，θ 是液体与毛细管壁之间的夹角。

在毛细管里，液体的蒸气压比正常情况下的饱和蒸气压要小，所以产生凝聚现象。齐格蒙梯(1911)提出，该现象也许适合于多孔性固体。在多孔性固体中，因毛细压上升很高，故毛细孔中要么是全充满毛细凝聚液，要么是全空。从理论上来说，当压力低于凝聚时的正常压力时，在某一规格以下的所有毛细孔将充满液体，而其余的孔则完全是空的。更为实际的假设是：毛细凝聚之前，在孔壁上已产生一层单分子膜。若对孔径作相应的改变，就可根据吸附等温线确定孔径大小的分布(这当然只有统计上的意义，因为孔的形状是很复杂的)。

多孔性固体常出现吸附滞后现象，这种现象用毛细凝聚理论来解释较为满意。“吸附滞后”一词常用来解释脱附等温线与吸附等温线不相吻合的现象(如图5-7所示)。

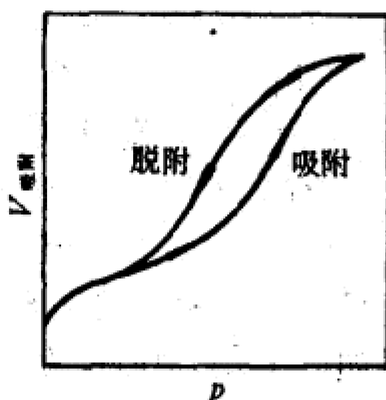


图5-7 物理吸附中的滞后环

此现象可用接触角的滞后来解释。吸附时，液体在干燥的固体表面上前进，脱附时，液体在润湿的固体表面上后退，通常前者比后者具有较大的接触角。根据凯尔文公式，显然，在这些情况下，液体的蒸气压将低于毛细凝聚所需要的压力。

另一种吸附滞后理论认为，毛细孔有两种类型，各有不同的孔径分布，第一种是V形，它的充满与放空是可逆变化。第二种是颈小身大的墨水瓶形，当p/p_0达到与内部孔径相应的p/p_0时，这些“墨水瓶”孔易被液体充满，而一经填满，只要p/p_0不小于与瓶颈孔径相对应的值，孔内液体就不会减少。

在第三种理论中，孔被看作是开底圆筒，凝聚开始于孔壁上(一个主曲率半径就是孔半径，另一个是无穷大)，直到孔内充满凝聚液为止。在孔两端的凹液面上必定发生气化，对两端来说(假设接触角为零)，两个主曲率半径都等于孔半径。

注意：常用汞孔率计测定孔径分布。测定进入固体孔内的汞(对大多数固体不润湿)体积，将它作为压力的函数，利用液滴曲面两边压力差的公式

$$p = 2\gamma\cos\theta/r \tag{5.4}$$

从而计算出孔径分布。与此有关的测量液体与多孔(或细粉)状

固体的接触角的方法在§6-1中讲述。

五、等温方程式

前人作了很多努力，试图以已有的吸附机理为前提，推出符合各种实验的吸附等温曲线的数学表达式。最常用的三种吸附等温式是由朗格谬尔、弗里德里希(Freundlich)及布鲁诺尔、伊米特(Emmett)和泰勒(Teller)(简称BET)等人推导出来的。

1. 朗格谬尔吸附等温式

在1916年以前，关于吸附层的假说，既可设想为一种凝聚膜，又可设想为一种压缩气体层（其密度随表面距离的增加而减小）。朗格谬尔(1916)认为，既然分子间的力随距离的增大而迅速减小，那么吸附层厚度不可能超过单分子层。对于在低压与较高温度下的物理吸附和化学吸附，这种看法是可以被接受的。

朗格谬尔吸附等温式以下面的基本假设为依据：(*a*)只发生单分子层吸附；(*b*)吸附是有局限性的；(*c*)吸附热与表面覆盖程度无关。在动力学的推导过程中，以吸附和脱附的速度相等表示吸附平衡。

设V为压力p下单位质量吸附剂所吸附气体的平衡体积，V_m为完成一个单层吸附时单位质量吸附剂所需吸附的气体体积。

吸附速度取决于：(*a*)气体分子与固体表面碰撞的速率，它与压力成正比；(*b*)击中空位的几率$(1-V/V_m)$；(*c*)活化项$\exp(-E/RT)$，其中E是吸附活化能。

脱附速度取决于：(*a*)覆盖面所占的分数，即V/V_m；(*b*)活化项$\exp(-E'/RT)$，其中E'是脱附活化能。

于是，吸附平衡建立时有

$$p(1-V/V_m)\exp(-E/RT)=k(V/V_m)\exp(-E'/RT)$$

式中，k是比例常数，故

$$p = k\exp(\Delta H_{吸附}/RT)\frac{V/V_m}{(1-V/V_m)}$$

式中，$\Delta H_{吸附} = E - E' =$ 吸附热（负值）.

假设吸附热$\Delta H_{吸附}$与覆盖面无关，则

$$k\exp(\Delta H_{吸附}/RT) = 1/a$$

式中，a是依赖于温度的常数，但与覆盖面无关．所以

$$ap = \frac{V/V_m}{(1-V/V_m)} \tag{5.5}$$

或
$$V = \frac{V_m ap}{(1+ap)} \tag{5.6}$$

或
$$p/V = p/V_m + 1/(aV_m) \tag{5.7}$$

以p/V对p作图（图5-8），直线的斜率是$1/V_m$，截距是$1/(aV_m)$．

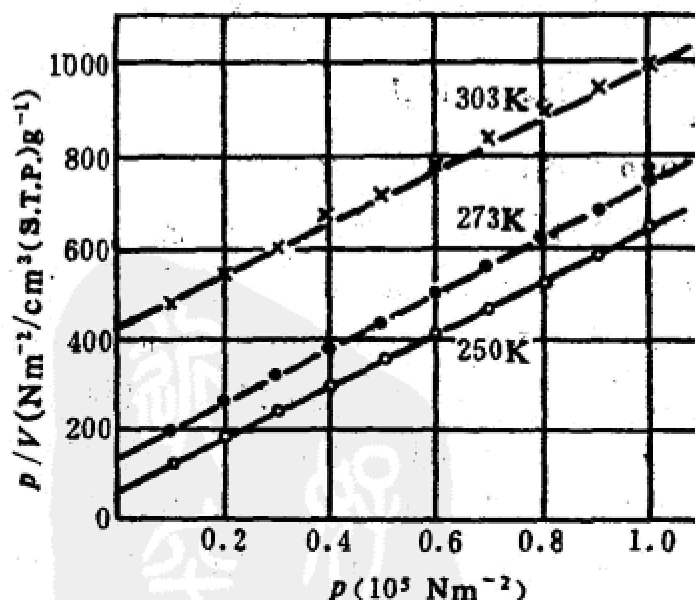


图5-8　氨吸附于木炭上（图5-1）的朗格谬尔换算图（斜率$=1/V_m$）

低压时，朗格谬尔等温式可简化为$V \doteq V_m ap$，即被吸附的

气体体积与压力呈线性关系。高压下，当单分子层达到极限时，$V=V_m$。中压时，等温曲线的曲率取决于常数 a 值，从而也取决于温度值。

虽然，许多实验所得的吸附等温线和朗格谬尔等温式基本吻合，但它最大的缺陷是吸附热与覆盖面无关，在下节讨论中，将会发现实际情况并非如此。

当气体混合物的各组分在固体表面上争夺吸附空位时，由朗格谬尔公式得出

$$\frac{V_i}{V_{m,i}}=\frac{a_i p_i}{1+\sum a_j p_j} \tag{5.8}$$

2. 弗里德里希(经典)吸附等温式

吸附量与压力的关系可由下式表示(特别是在中、低压时)

$$V=kp^{1/n} \tag{5.9}$$

式中，k和n是常数，n通常大于1。用对数表示为

$$\log V=\log k+\frac{1}{n}\log p \tag{5.10}$$

以 $\log V$ 对 $\log p$ 作图，将得到一条直线。

该吸附方程纯粹是一个经验方程。但它也可由理论导出，其吸附模型假定吸附热与覆盖面呈指数关系。实际上弗里德里希方程是朗格谬尔方程(压力)分布的加和；但是，其吸附气体的体积并不象朗格谬尔方程式那样达到一个极限值。

3. 多分子层吸附的BET方程

因为物理吸附中的力与液化过程中的力(范德华力)相似，故物理吸附(在平面上或凸面上)不限于单分子层，可持续吸附至多层液体覆盖在吸附剂表面。

BET理论是朗格谬尔理论的引申[180]，它适用于无孔性固体表面的多层吸附。BET方程是在不同吸附分子层的蒸发和凝聚

速率相等，且达到平衡时推导出来的，并且将具体情况简化，即特征吸附热ΔH_1仅对第一单分子层而言，而液化热，ΔH_L则是对该蒸气液化产生第二分子层和随后的分子层而言。其方程式常用下式表示

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_m c}+\frac{(c-1)}{V_m c}\times\frac{p}{p_0} \tag{5.11}$$

式中，p_0是饱和蒸气压，V_m是单分子层体积，且$c\approx\exp[(\Delta H_L-\Delta H_1)/RT]$

BET方程主要用于描述第Ⅱ类等温线。此外，它在低压下可简化为朗格谬尔方程。在特殊情况下，当单层吸附的放热小于液化热，即$c<1$时，BET方程也能描述第Ⅲ类等温线(见图5-9)。

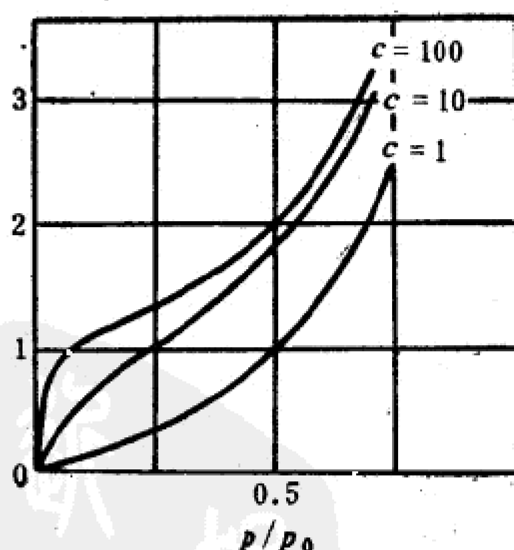


图5-9 BET等温线

BET模型也适合于多孔性固体。若吸附仅限于n分子层(n与孔径有关)，则可得方程式[106]

$$V=\frac{V_m cx}{(1-x)}\times\frac{1-(n+1)x^n+nx^{n+1}}{1+(c-1)x-cx^{n+1}} \tag{5.12}$$

式中$x=p/p_0$。该方程实际上就是当$n=1$时的朗格谬尔方程和当$n=\infty$时的BET方程。

六、吸附能

根据上述方程所建立的吸附模型，其最重要的特点就是假设吸附热和表面覆盖程度有关。在这种特殊情况下，有几个问题值得考虑。

固体表面常常是不均匀相，因此，吸附易发生在更活性的空位上，随着覆盖面的增加，单层物理吸附和化学吸附的放热值可能会越来越小，如图5-10(*a*)和(*b*)中的低压情况。这就会使吸附等温线上开始时的斜率比按朗格谬尔和BET方程所预测的要陡峭一些。

化学吸附也许会使吸附质(气体分子)向吸附剂放出电子或从吸附剂吸收电子。若这些过程继续进行，则进一步的吸附将会越来越困难，且单层覆盖也不象朗格谬尔方程所预计的那么容易。当单层覆盖接近完成时，吸附所放出的热量减小，如图5-10(*b*)所示。

当气体分子被吸附到早已部分发生吸附的固体表面时，它除了与固体分子作用外，还与侧面已被吸附的气体分子发生作用。从这方面考虑，增加覆盖面也许会使吸附所放出的热量更大一些，如图5-10(*c*)所示。

多层物理吸附等温线的形状与发生次层吸附之前，也就是与每一个吸附单层最后阶段的完成程度有关。若正待形成分子层的吸附能量远比开始形成相邻吸附层所放出的能量高，则将有利于完成该层分子的吸附。如图5-10(*c*)所示的特例，就是在极纯净的固体表面上的物理吸附能量随覆盖面而变化的情况。在相应的吸附等温线上(图5-6)有两个明显的台阶，每一个台阶对应着一个吸附单分子层的形成。然而，在气体多层物理

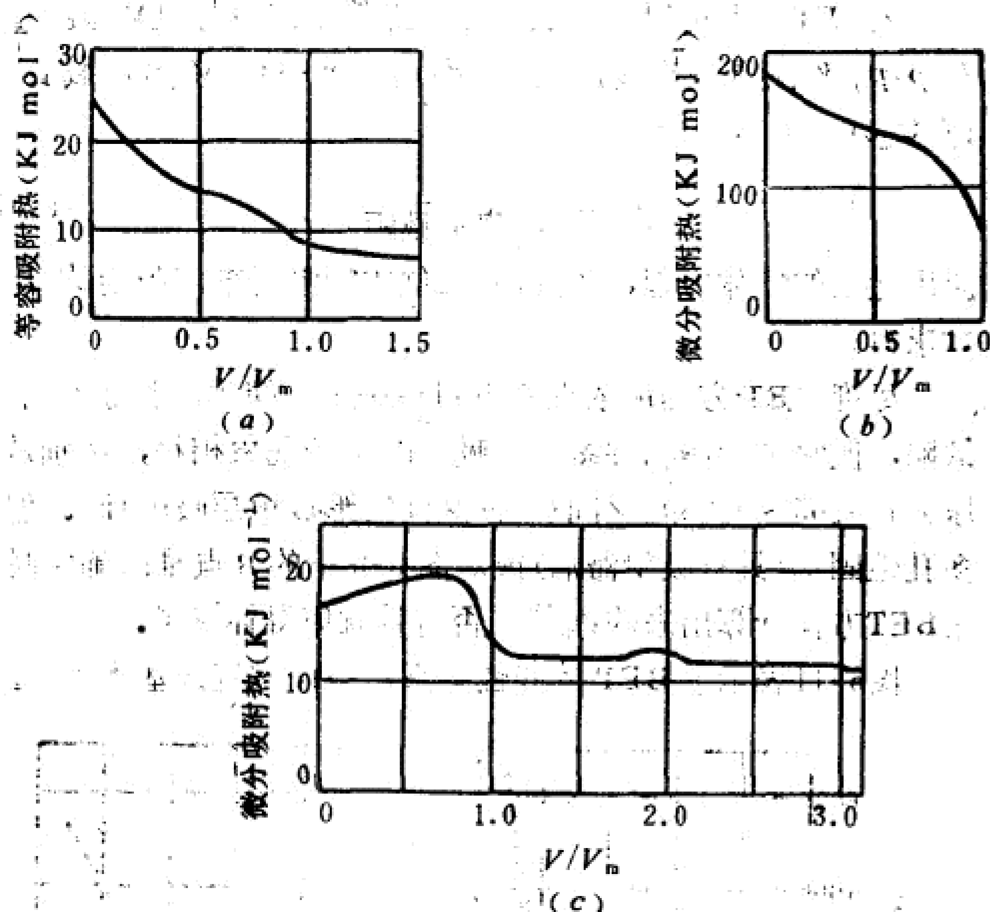


图5-10 吸附能和表面覆盖率的关系

（a）氮在金红石上的物理吸附（85K）[85]；

（b）氢在钨上的化学吸附[181]；

（c）氪在石墨碳上的物理吸附（见图5-7）[188]

吸附的许多情况下，吸附能量却有所不同。在第二层吸附开始之前，第一层吸附完成的程度或大或少，但在第三层和以后多层吸附开始之前，第二层吸附完成的程度一定很小。

七、表面积

单层吸附量 V_m 是一个主要参数，如果已知每个吸附分子所占的有效面积，就可计算吸附剂的表面积。

若BET方程适用于多层物理吸附等温线，以$p/[V(p_0-p)]$对p/p_0作图得一直线，其斜率为$(c-1)/(V_m c)$，截距为$1/(V_m c)$，则

$$V_m=\frac{1}{\text{斜率}+\text{截距}} \tag{5.13}$$

应用适当的气体方程，V_m可从单位质量吸附剂所吸附的分子数求得。

尽管BET方程所依据的吸附模型过于简化，且还有不少缺陷，但它毕竟能和许多多层吸附的实验现象相符，特别是当压力在$0.05\sim0.35p_0$之间（在该区间常形成单层吸附）时。但对多孔性固体（具有吸附滞后）或对图6-5上的B点难以确定时，用BET方程计算出来的V_m值是否有效就值得怀疑了。

图5-11表示了BET的线性关系，假设该直线基本上通过

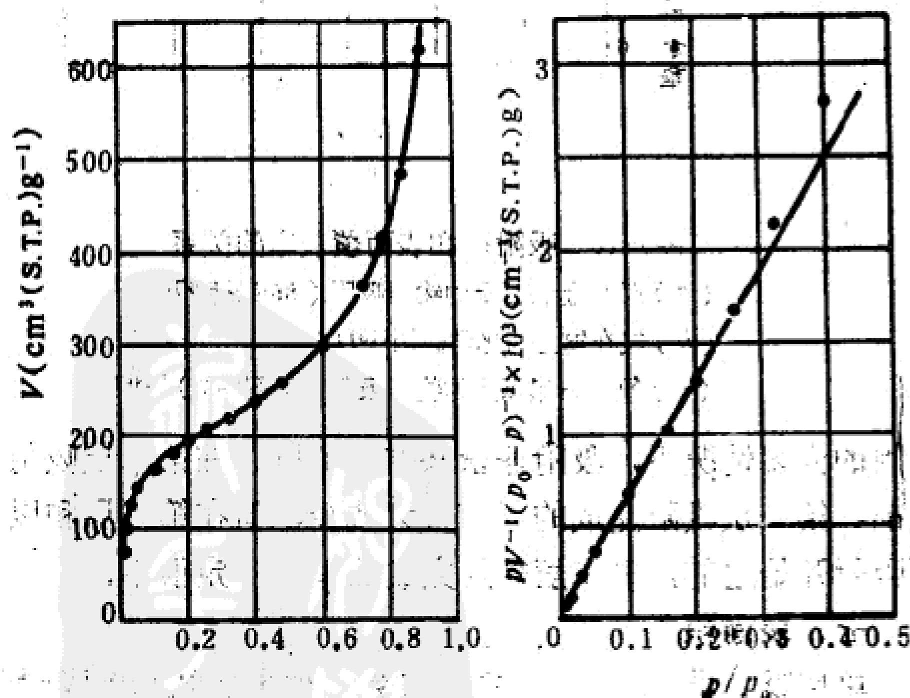


图5-11　氮在非多孔硅胶样品上的多层吸附等温线图与BET换算图

原点，根据对单一气体的吸附测量，就可算出V_m(通常使p/p_0在0.2～0.3之间)。该法常用于常规下的表面积测量。

最常用于BET表面积计算的吸附质是77K下的氮(液氮)。根据密堆球模型，单层吸附中每个氮分子的有效面积可由液氮的密度(0.81 gcm^{-3})算出。所得值为$16.2\times10^{-20}m^2$。将此值用于BET法，所得出的非多孔性固体的表面积与用其他方法得出的结果相符。

对于大多数其他吸附质，其分子面积必须进行校准（例如用氮的吸附数据来确定），因为它常大于根据液体密度所计算出来的值。而且，对于不同的吸附剂，其校准值也各不相同。这主要是因为在第一个单分子层中，某些气体分子偏集于固体晶格中不同的最低位能之处。为避免这种过分的偏集，应采用较低的$-\Delta H_1$；然而，为了得到确定的B点，又要求采用较高的c值(即$-\Delta H_1\gg-\Delta H_L$)。氮之所以特别适合测定表面积，就是因为它的$c$值足够高，便于确定$B$点；但又不是太高，可避免形成过分的吸附偏集。

77K时，也常用氪作吸附质，来测定表面积不大的固体。在此温度下，氪的蒸气压很小(故死角校正也很小)，所以，可得到较为满意的精确结果。

第六章　固-液界面

§6-1　接触角和润湿[87]

润湿就是在某一表面上，一种流体被另一种流体所取代的过程。因此，它包括三个相，其中至少有两个相是流体，下面将着重讨论在固体表面上，一种气体（通常是空气）被一种液体所取代的问题。润湿剂则是促进这一取代过程的表面活性物质。

润湿可分为三类：

（1）铺展润湿。

（2）粘润作用。

（3）浸润作用。

一、铺展润湿

在铺展润湿过程中，已经和固体接触的一种液体铺展开来，增大了固-液和液-气的界面积，减少了固-气的界面积，铺展系数S（参看式（4.31））可由下式表示

$$S=-\Delta G_{铺展}/A=\gamma_{固/气}-(\gamma_{固/液}+\gamma_{液/气}) \qquad (6.1)$$

式中，$\Delta G_{铺展}$是由铺展而产生的自由能增量，当$S\geqslant 0$时，液体在固体表面上是自发铺展的。

当S为负值时，液体以液滴形式存在，它与固体表面有一个确定的接触角θ。平衡接触角θ就是指体系的总表面自由能最小时的接触角。总表面自由能是$(\gamma A)_{固/气}+(\gamma A)_{固/液}+(\gamma A)_{液/气}$，其中$A$代表界面积，$\gamma$代表界面张力。设有一个与固体表面形成平衡接触角$\theta$的液体，进一步铺展的微分面积为

dA，因而，气-液界面积的增加为 $dA\cos\theta$（见图 6-1），而该体系的自由能增加为

$$dG=\gamma_{固/液}dA+\gamma_{液/气}dA\cos\theta-\gamma_{固/气}dA$$

如果体系处于平衡时，$dG=0$，则

$$\gamma_{固/液}+\gamma_{液/气}\cos\theta-\gamma_{固/气}=0 \tag{6.2}$$

在该表达式（杨氏方程）中，$\gamma_{固/气}$ 是固体处于与润湿液体的蒸气平衡时的表面张力，如果 $\gamma_{固}$ 是固体对其本身蒸气的表面张力，那么

$$\gamma_{固}-\gamma_{固/气}=\pi_{固/气}$$

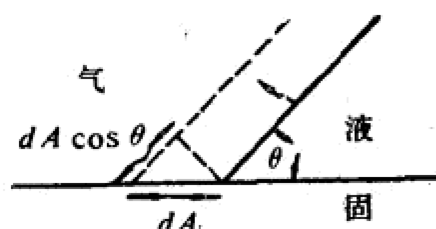


图6-1

且

$$\gamma_{固/液}-\gamma_{固}+\gamma_{液/气}\cos\theta+\pi_{固/气}=0 \tag{6.3}$$

式中，$\pi_{固/气}$（铺展压力）是由固体对蒸气的吸附所引起的固体表面张力的减少值。一般来说，当 θ 值中等时，$\pi_{固/气}$ 值很小（式（6.2）中的 $\gamma_{固/气}$ 可用 $\gamma_{固}$ 来代替）*；当 θ 值接近于0时，则 $\pi_{固/气}$ 值变得很大[87]。

如果将福克斯的半经验界面张力理论（详见§4-1）用于固-液界面，则有

$$\gamma_{固/液}=\gamma_{固}+\gamma_{液/气}-2(\gamma^{d}_{固}\cdot\gamma^{d}_{液/气})^{1/2} \tag{6.4}$$

代入式（6.2），得

$$\cos\theta=-1+\frac{2(\gamma^{d}_{固}\cdot\gamma^{d}_{液/气})^{1/2}}{\gamma_{液/气}} \tag{6.5}$$

对于非极性液体，上式中 $\gamma^{d}_{液/气}=\gamma_{液/气}$，则

$$\cos\theta=-1+2(\gamma^{d}_{固}\cdot\gamma_{液/气})^{1/2} \tag{6.6}$$

对在某一给定固体上的非极性液体，θ 值随 $\gamma_{液/气}$ 的减小

---

* 原文误为可用式(6.2)，已改正——译者注.

而减小，当 $\gamma_{液/气}$ 小到某一数值时，θ 值为零。齐斯曼（Zisman）[88],[89] 把这个 $\gamma_{液/气}$ 值称为固体的临界表面张力 γ_c，它对表征固体表面的可润湿性是一个很有用的参数（见表6-1）。

表6-1 固体表面的临界表面张力[88]

固体表面	γ_c (mN m^{-1}, 20 °C)	固体表面	γ_c (mN m^{-1}, 20 °C)
密堆 CF_3 基团的凝聚单分子层	6	聚乙烯	31
聚四氟乙烯	18	聚苯乙烯	33
聚三氟乙烯	22	乙烯醇	37
聚二氟乙烯	25	乙烯氯	40
聚氟乙烯	28	聚己二酰己二胺（尼龙66）	46

为了求出固体的 γ_c，可测出由几种非极性或弱极性液体所产生的前进角，当 $\theta=0$（即 $\cos\theta=1$）时，可根据图解外推法求出相应的 $\gamma_{液/气}$。通过 $\cos\theta$ 对 $\gamma_{液/气}$ 作半经验曲线的方法，齐斯曼求出了许多固体表面的 γ_c。然而根据式（6.6），$\cos\theta$ 对 $(\gamma_{液/气})^{-1/2}$ 所作的图形应近似为一直线，将此直线外推至 $\cos\theta=1$，所得到的 γ_c 值则更为可靠（图6-2）。

二、粘润作用

在粘润作用中，原先不与固态基质接触的液体，可与固体相接触并粘附于其上，与铺展润湿相反，气-液界面积减少。粘附功（自由能）可由迪普雷方程求出（见式（4.29）），其形式为

$$W_a = -\Delta G_{粘润}/A = \gamma_{固/气} + \gamma_{液/气} - \gamma_{固/液} \tag{6.7}$$

将上式与杨氏方程结合，可得到杨氏-迪普雷方程式

$$W_a = \gamma_{液/气}(1+\cos\theta) \tag{6.8}$$

对于零接触角（$\cos\theta=1$），此时 $W_a = 2\gamma_{液/气} = W_c$。所以，当

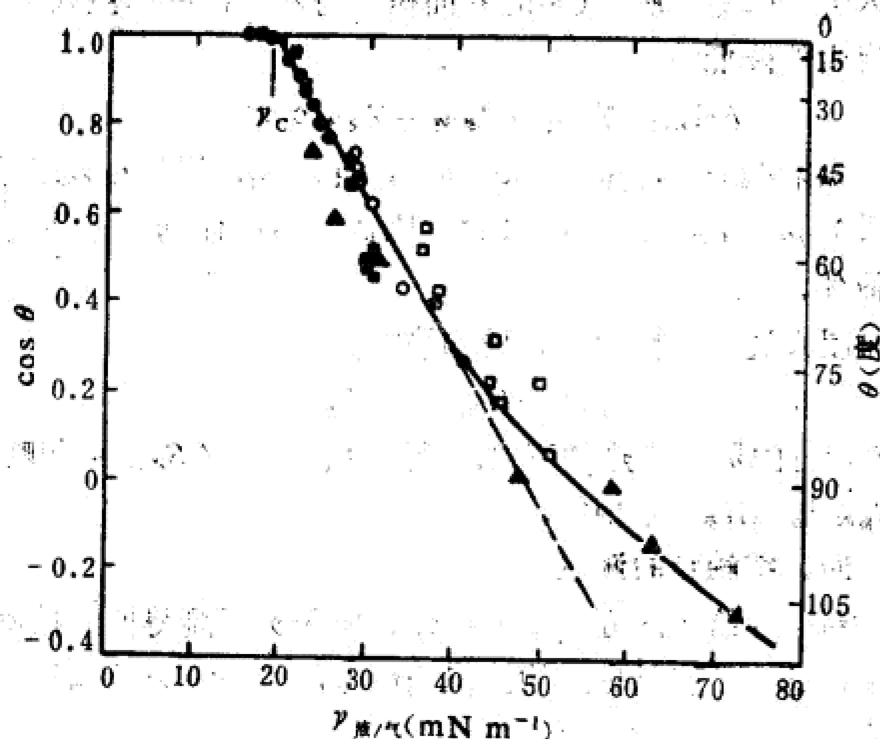


图6-2 聚四氟乙烯的临界表面张力[88] (20°C)

●—正烷烃；○—其他烃；■—酯和醚；
□—卤碳和卤代烃；▲—杂液

固相与液相间的吸引力等于或大于液相与液相间的作用力时，有零接触角；而当液体粘附于固体的力小于其本身的凝聚力时，所得到的是一个有限接触角。

若接触角为零时，则固体被液体完全润湿；若接触角为一有限值时，则固体只是部分地被润湿。当接触角为180°时，则固体完全不润湿，实际上这一状态不可能存在，因为它同时要求$W_a=0$，$\gamma_{液/气}=\infty$。事实上，总是多少存在着一些固-液吸引，例如，水滴会附着在石蜡表面的下边（$\theta\approx110°$）。

三、浸润作用

在浸润作用中，原先并不和液体接触的固体被完全浸没在

液体中。因此，液-气间的界面积保持不变，固体浸入液体时的自由能降低为

$$-\Delta G_{浸润}=\gamma_{固/气}-\gamma_{固/液}=\gamma_{液/气}\cos\theta \tag{6.9}$$

如果$\gamma_{固/气}>\gamma_{固/液}$，则$\theta<90°$，且浸润作用能自发进行；但如果$\gamma_{固/气}<\gamma_{固/液}$，则$\theta>90°$，因此，必须作功才能使固体浸入液体。

浸入过程的自由能、焓与熵的关系式为

$$\Delta G_{浸润}=\Delta H_{浸润}-T\Delta S_{浸润} \tag{6.10}$$

$\Delta H_{浸润}$可由灵敏量热法直接测得。只有当$\Delta S_{浸润}$可忽略时，$\Delta G_{浸润}$与$\Delta H_{浸润}$才相等。

四、接触角的测量

对已经给定的固体平面，使接触角实际测得值的精确度达到±1°是比较容易做到的。但测量接触角的复杂性与被测体系的本身有关，且包括以下方面：

(1) 液体中的杂质经常影响接触角。

(2) 固体表面不同于液体表面，即使经过仔细地抛光，它也表现出有很大程度的不均匀性。例如，抛光达到最佳光学标准的固体表面和静止的液面相比，仍是凹凸不平的。此外，固体表面的杂质对其性质也有显著的影响，要想得到没有杂质的固体表面是很困难的。因此，固体表面的任一可测量的性质，都将受到不可避免的因样品差异而产生的变易性影响，对这一点是不能忽视的。

(3) 实际上，接触角很少是单值的，但对一给定的体系，存在着一定范围的亚稳接触角[87]。观察接触角主要依赖于：(*a*)液体是在一干燥的表面上前进还是在一润湿的表面上后退；(*b*) 液滴震动的程度。在不纯的表面上，接触角的滞后现象最为明显，前进接触角和后退接触角的差别可达50°。一个最

常见的接触角滞后现象，就是在脏污的窗玻璃上的雨滴。

如果具备一个面积不大的固体平面，则可直接通过液体停滴的投影来测定接触角。此外，也可使用图 6-3 中所示的斜板法，板的角度可以调节至与固体接触的液面能够保持水平为止。另一种由朗格谬尔和舍费尔（Schaeffer）设计的方案，是利用点光源发出的光线被液滴表面反射，然后通过观察其与固体平面接触处的反射角[192],[193]来测定。这种方法被改进后，曾用于测量液体在细丝上形成的接触角[193]。

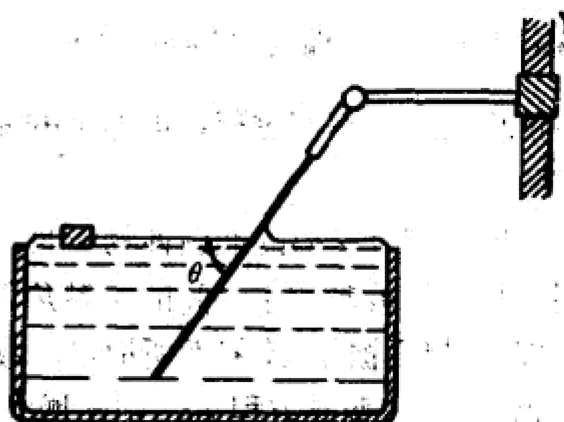


图6-3　斜板法测定接触角

细粉状固体的接触角在工程上是很重要的（如浮选，见§6-2），但很难测量。巴特尔（Bartell）等[194]根据置换压原理发展了一种方法，即将细粉末填入管中所形成的多孔塞，可被看成是具有某平均半径 r 的一束毛细管，由此可以测出阻止液体进入多孔塞毛细管中所需的压力，这就是式（5.4）中弯曲液面两侧的压力差

$$p = 2\gamma\cos\theta / r \tag{6.11}$$

在某个相似的实验中，用一种完全润湿固体的液体，就可得到毛细管的当量半径，即

$$p' = 2\gamma'/r \tag{6.12}$$

在另一有关的方法中[195]，接触角是由测定液体通过填塞在玻璃管中的粉末的穿透速度来求得的。

五、影响接触角和润湿作用的因素

上述三种类型的润湿，可用下列式子概括

$$-\Delta G_{铺展}/A = S = \gamma_{固/气} - \gamma_{固/液} - \gamma_{液/气}$$

$$-\Delta G_{粘附}/A = W_a = \gamma_{固/气} - \gamma_{固/液} + \gamma_{液/气}$$

$$-\Delta G_{浸渍}/A = \gamma_{固/气} - \gamma_{固/液} = \gamma_{液/气}\cos\theta$$

$\gamma_{固/液}$的减少能促进全部润湿过程，但$\gamma_{液/气}$的减少却不完全如此。

在玻璃上吸附象脂肪酸这样的油脂性物质时，其吸附数量即使比单分子层还少，但玻璃和水之间的接触角仍然增大很多。因为部分玻璃-水界面被烃-水界面所取代，故W_a减少（图6-4（a））；根据杨氏-迪普雷方程式，则θ增大。

添加表面活性剂，对憎水固体表面被水介质润湿有很大帮助，可使W_a增大且$\gamma_{液/气}$减小（图6-4（b））；根据杨氏-迪普雷方程，这两个因素都可使θ减小。

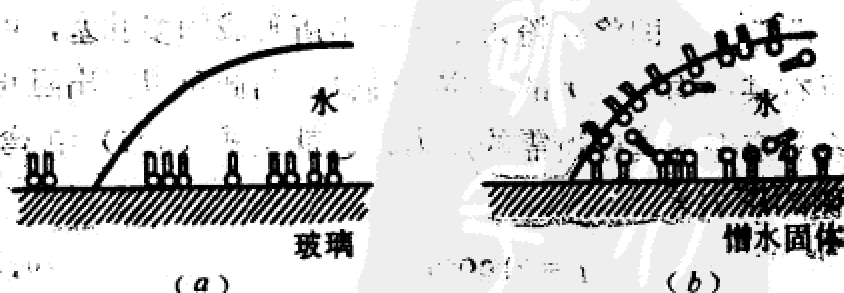


图 6-4

固体表面的粗糙程度能使接触角进一步偏离90°。如果$\theta<90°$，液体将渗入和填满固体表面的凹陷和孔隙，形成一个部分为固体和部分为液体的平面，由于液体与液体之间的接触角为零，所以液-固接触角减小。如果$\theta>90°$，则液体不可能渗入和填满固体表面的凹陷和孔隙，而只能停留在部分为固体和部分为空气的平面上，因为在液体和被截空气之间实际上并不发生粘附，所以θ角将增加。表面粗糙度可能也是引起接触角滞后的原因。

制备固体表面的方法不同也能影响接触角。例如，某物质与水接触结晶比在空气中结晶时的接触角更小，因为晶体形成时亲水基团向外取向，在此情况下，水迹可能渗透和截留在晶体表面，使θ减小。

碳氟化合物表面有典型的低临界表面张力（见表6-1），因而常用于制备"无粘性"表面。碳氟化合物表面表现出比相应的碳氢化合物表面有更为明显的不润湿特性，这主要是由于$-CF_2-$基团比$-CH_2-$基团大的缘故。为数比$-CH_2-$基团少的$-CF_2-$基团可以集结在固体表面的某个给定面积上，故对碳氟化合物表面来说，W_a更小而θ更大[87]。

润湿硬性固体（如玻璃、金属）和软性固体（如针织品）表面的最主要区别是：前者很快能够建立液-固平衡，而后者受动力学的影响很大。

六、润湿剂

表面活性物质（尤其是阴离子型的）在许多场合中都用作润湿剂。例如，牛、羊皮的浸渍，杀虫剂与农药的喷洒，它们所涉及的表面多是油脂和蜡状的，如果不用润湿剂，是很难得到令人满意的覆盖面的。然而，完全润湿也不是尽善尽美的，因为过度润湿会使表面上剩余的液体难以排除。在纺织工

业中，为了得到均匀的加工效果（如冲洗、漂白、丝光处理和染色），润湿剂的应用是十分广泛的。

阳离子表面活性剂可用来促进如干洗、铺路等过程中对油的润湿。

润湿剂除降低$\gamma_{液/气}$外，还可能降低$\gamma_{固/液}$，这一点十分重要，所以必须挑选适合于固体表面特性的表面活性剂（副作用如毒性、起泡等也要注意）。不规则形的表面活性剂分子，如2-正辛基磺化琥珀酸钠（商品名 Aerosol OT），是一种常用的效果很好的润湿剂，这是因为其空间位阻使胶团不易形成。故可用浓度较高的非缔合表面活性剂分子，使$\gamma_{液/气}$和$\gamma_{固/液}$大为降低。非离子表面活性剂也是很好的润湿剂。

七、拒水性

与上节相反，拒水的目的是为了使接触角尽可能大。织物通过长链阳离子表面活性剂（例如氯化软脂酸胺甲基吡啶，$C_{17}H_{35}CONHCH_2N^+C_5H_5Cl^-$）的处理，可变成拒水的。

经处理后的表面获得了一种负毛细作用。水通过织物所需的压力与表面张力有关，并随纤维间距离的增加而减少，所以，织物的编织以中等紧度为宜，这样就不会阻碍织物的透气性（图6-5）。

鸭毛是由直径约为 8μm 的蜡状细羽枝组成，它们被直径约为 30 μm 的空气隙所隔开，正是由于羽毛的这种性质，使得鸭子具有拒水性。

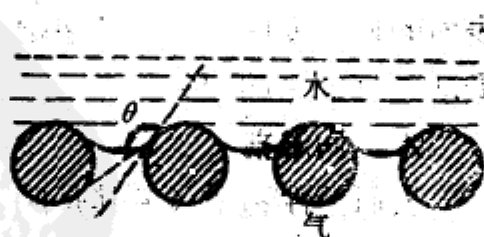
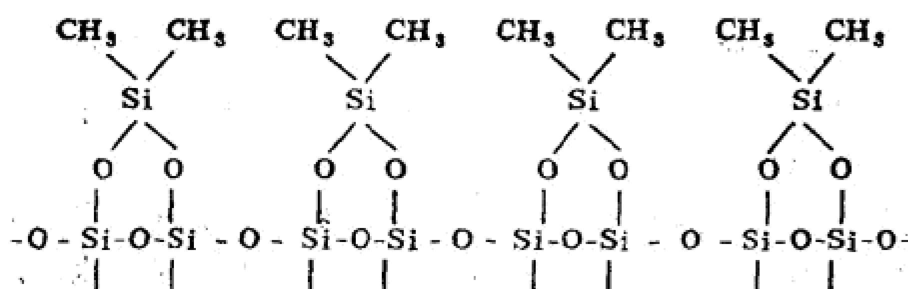


图6-5

二甲基二氯硅烷对硅石和玻璃的表面来说，是很好的憎水剂，它在硅酸盐晶格外层与—OH 基团反应，并消去HCl，得到



§6-2 矿物浮选[90]

当固体颗粒漂浮在液体表面时，围绕颗粒弯月面向上的总拉力应与它的表观重量平衡。例如，一支涂蜡的针可以漂浮于水面（图6-6），而当水中加了洗涤剂后却沉于水中。固体漂浮在液体表面与接触角 θ 有关。由于 θ 角很容易被表面油腻、表面活性剂等因素所改变，因此，浮选的条件是可以控制的。

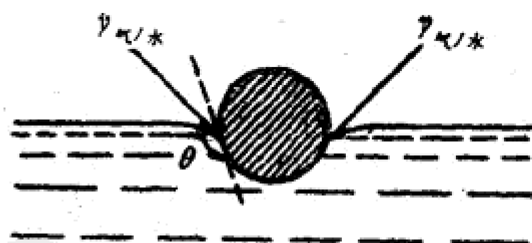


图6-6

许多粗矿的各种组分在水面上有不同的漂浮倾向，可通过添加剂有效地改变这些倾向。

全世界每年进行浮选的粗矿总量达10^{12}吨。这些金属矿石的就地精选，使运输费用大大节约，因而有可能开发低品位的矿石（即使金属含量低到1%），否则就很不经济了。

矿石采出后就被粉碎，然后在水中被研成泥浆（颗粒直径范围一般在0.01～0.1mm左右）。在研磨阶段加入少量的促使

剂，由于它被金属矿粉表面强烈吸附，从而使固-液-气界面的接触角增加到可以浮选的程度。但促集剂对硅类物质的吸附能力不强，故仍保持润湿状态，而漂浮不起来。

促集剂分子是两亲的，其极性基团对特定的金属矿表现出一定的亲合性，因此在吸附过程中，颗粒表面形成了憎水层。促集剂可以是阴离子型、阳离子型或非离子型。对于硫化物矿石，常用有机黄原酸盐和硫代磷酸盐；对于氧化物和碳酸盐矿石，则常用长链脂肪酸。

在实际浮选中，将粗甲酚或松树油等起泡剂（肥皂不合适，因为它使 θ 角减小很多），基本矿粉和促集剂都加入水中，形成悬浮液。然后使空气通过浮选装置底部的细筛，于是，金属矿粉附着在空气泡上而被带到水面。然后，将浮着的富金属矿的泡沫收集起来（图6-7）。

要使浮选效果令人满意，接触角至少应在50°～75°。促集剂在矿粉表面的覆盖率只要达到5％就可达此目的，因此，促集剂的用量是相当少的。在典型的金属硫化物浮选中，对每吨粗矿来说，所用泥浆中含有约3吨的水，用50g（最大值）的促集剂，50g的起泡剂，一般就可使金属回收量达到90％。

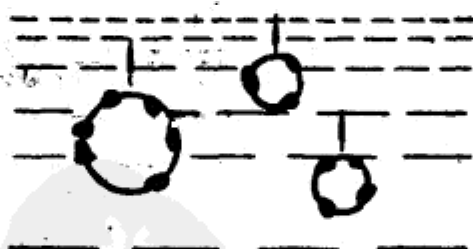


图6-7

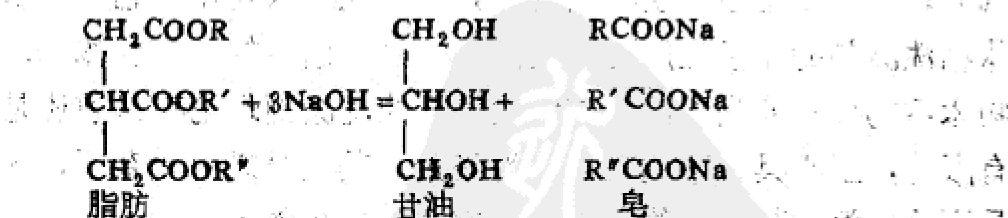
有时矿石必须进行预处理，以便更好地吸附添加剂。例如，硫化锌必须预先用硫酸铜稀溶液处理，由于电化学作用，铜将沉积在矿石表面。浮选的专一性也可由加入抑制剂来实现。例如，氰化物离子可防止硫化铁和硫化锌漂浮，但能促使硫化铅漂浮，这样就能将混合的矿石粉分离开来。

具体的浮选理论比上述内容要稍微复杂。当矿粉表面促集剂的覆盖面仅为单分子层的5～15%时，气泡的附着即达到最大值，并随覆盖面的加大而减少，这可能是当气泡与颗粒界面会合时，颗粒外表的促集剂薄膜被气泡外表的发泡剂薄膜所渗透的缘故。正是这两种膜的联锁，使空气泡-颗粒体系稳定。因此，当颗粒仅部分地被促集剂覆盖时更为有利。由于颗粒本身成为泡沫稳定剂，而使发泡剂的作用变得次要了（见第十章）。

§6-3 洗涤作用[91]~[93]

洗涤作用是指脏物通过表面化学方法从固体表面除去的过程。它涉及到大部分表面活性剂的用途。

用肥皂作洗涤剂已有几百年的历史。肥皂的主要成分是各种长链脂肪酸的钠盐或钾盐，是由甘油酯油脂类（如牛脂）与NaOH或KOH进行皂化反应制得，其副反应生成甘油。钾皂比相应的钠皂更软，且更易溶于水。不饱和脂肪酸制成的肥皂比饱和脂肪酸制成的肥皂要软些。



$$\begin{matrix} CH_2COOR & & & CH_2OH & & RCOONa \\ | & & & | & & \\ CHCOOR' & + 3NaOH & = & CHOH & + & R'COONa \\ | & & & | & & \\ CH_2COOR'' & & & CH_2OH & & R''COONa \\ \text{脂肪} & & & \text{甘油} & & \text{皂} \end{matrix}$$

肥皂是一种优良的洗涤剂，但也有两个主要缺点：(*a*)在酸性溶液中，由于生成不溶性脂肪酸而使洗涤能力下降；(*b*)它能和硬水中的Ca^{2+}、Mg^{+2}离子生成沉淀，而出现浮垢。碳酸钠、磷酸钠之类的添加剂可以补偿这些缺点。在最近几十年中，肥皂已部分地被合成洗涤剂（无皂）所代替。而合

成洗涤剂没有上述缺点。烷基硫酸盐、芳烷基磺酸盐和非离子型聚氧乙烯的衍生物是合成洗涤剂中最重要的几种。直到今天，烃基芳香磺酸盐 $(CH_3)_2CH[CH_2CH(CH_3)]_3C_6H_4SO_3^-Na^+$ 的应用仍最为广泛。但是，由于它不具有生物降解性，所以在许多国家里，它被更具有生物降解性的线性异构体和其他更软的洗涤剂所取代。

一、洗涤机理

一种理想的洗涤剂应具有以下性质[92]：

（1）应有很好的润湿能力，这样可以使洗涤剂与要清洁的表面紧密接触。

（2）应有驱除或帮助驱除污垢，进入体相溶液的能力。

（3）应有溶解或分散被除掉的污垢的能力，并能防止污垢在洗净的表面上再沉淀或形成浮垢。

被清洁的固体基体可以是一坚硬表面（如玻璃、金属、塑料、陶瓷），或是纤维状（如羊毛、棉花、合成纤维），或是身体的某一部分（如皮肤、头发、牙齿）。污物可以是液体或固体（经常是两者皆有），它有许多来源（如皮肤、食物、大气）；也可以是极性或非极性的，其颗粒可大可小，它对于基体和洗涤剂的化学性质可以是活性的或是惰性的。从基体－污物体系的多样性来看，本应大大发展的洗涤剂理论在目前还是有限的，至于具有不同用处的洗涤剂，其成分就更复杂了，这是因为对洗涤剂效果的评判并不完全与去污能力有关。

二、润湿

最好的润湿剂不一定就是最好的洗涤剂，反之亦然。特别是在织物清洗过程中，表面活性剂分子的扩散起了很大的作用。快速扩散要求烃链长度较小，但为了取得较好的去污效果和分散作用，烃链长度又以较长为好，因此，在选择表面活性

物质时应综合考虑上述因素。对于烷基硫酸盐和芳烷基磺酸盐来说，其链长为12个碳原子时，通常能获得最好的综合效果[92]。

三、去污

对固体污垢的去除问题，可以从改变有关表面张力的角度来考虑。污垢颗粒在固体表面的粘附功（图6-8）可用下式表示

$$W_{固/污}=\gamma_{污/水}+\gamma_{固/水}-\gamma_{固/污}$$

洗涤剂的作用在于降低$\gamma_{污/水}$和$\gamma_{固/水}$，从而使$W_{固/污}$减少，这样就容易利用机械搅动使污垢脱离。



图6-8

对于流体（油或脂）污垢的去除，可以从接触角的变化来考虑[94]。洗涤剂的加入降低了固-油-水三相界面处的接触角。若$\theta=0$，则油将自动脱离固体表面。若$0<\theta<90°$（图6-9（a）），则可用机械方法使油完全脱离基体。若$90°<\theta<180°$（图6-9（b）），则用机械方法仅能使油部分脱离基体，而其余部分仍附着在基体上，需要用不同的方法（例如溶解法）加以去除。对于这种“卷起”机理而言，将温度升至45℃左右（大多数脂肪在此温度下熔化）时，洗涤剂的效果将显著增加；再升高温度至沸点以下，则洗涤剂的效果就不再增加。

由此可知，吸附在固-水界面和污垢-水界面的表面活性剂必定是最好的洗涤剂。而当表面活性剂被吸附在气-水界面上时，引起发泡和降低界面张力的现象，则未必是去污效果最好

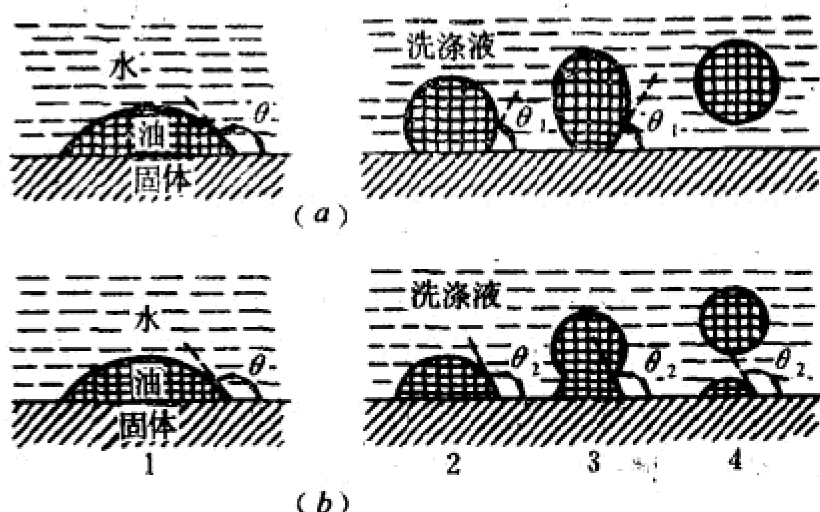


图6-9 油污在固体表面上的去除

1—在纯水中的基体与油污的体系；2—洗涤剂便接触角降低的情况（(a)$\theta<90°$；(b)$\theta>90°$）；3和4—用机械力（或水力）去除油滴的情况

的标志。例如，非离子洗涤剂常常有很好的去污作用，但发泡能力却很弱。由于习惯于将这两种性能联系在一起的心理作用，或多或少地削弱了这类洗涤剂的日用市场。

四、污垢的再沉积

洗涤剂分子吸附在洁净的表面和污垢颗粒上，使表面带电或水化，造成屏障，就能防止污垢的再沉积。因为基体和污垢表面常带负电（见§7-1），故阴离子洗涤剂常比阳离子洗涤剂更为有效。从聚氧乙烯链具有很强的水化作用来看，非离子洗涤剂也是有效的（图6-10）。

图中（*a*）表示覆盖油污的表面；（*b*）表示水本身因表面张力大和润湿作用差，而不能使污垢脱落；（*c*）表示洗涤剂加入水中后，其分子的憎水部分吸附在污垢和固体之上，减弱了其粘附作用，再加上机械作用，故污垢可以脱落；（*d*）表示洗涤剂分子在固体的洁净表面和污垢颗粒周围形成吸附层，

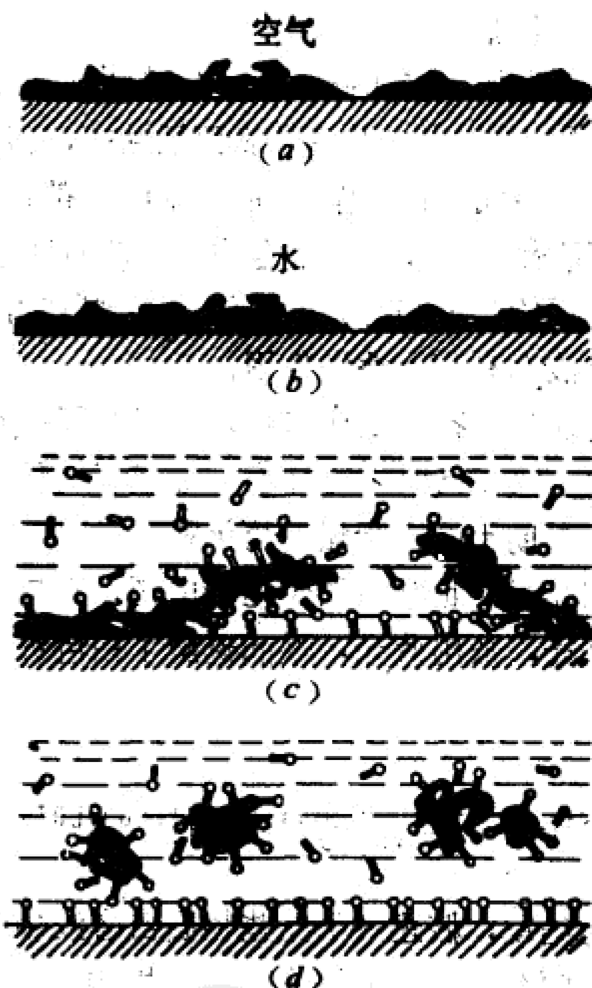


图6-10 由于洗涤剂和机械作用，使污垢从固体表面上除去[95]

而使污垢颗粒悬浮于溶液中。

最有效的洗涤剂都有胶团形成。过去认为，胶团直接参加了洗涤作用，它们的作用是溶解油类物质。然而，实际上洗涤作用与未缔合的表面活性剂的浓度有关，而与胶团的存在无关（除非胶团是作为一种贮库，用来补偿吸附了的、未缔合的表面活性剂）。显然，表面活性剂分子既有良好的洗涤作用，也能导致胶团的形成，但后者是一种并发过程而不是一种有益过程[8]。

五、洗涤添加剂

在实践中，常加入诸如硅酸盐、焦磷酸盐与三聚磷酸盐之类的"助洗剂"，它们本身并不是表面活性剂，但能促进洗涤效果。助洗剂可完成一系列作用，最主要的是螯合Ca^{2+}、Mg^{2+}离子（形成可溶性的非吸附的络合物），起着解絮剂的作用，有助于避免浮垢的形成与污垢的再沉积。这些助洗剂也有助于形成弱碱性溶液而有利于洗涤作用。

在清洗纺织品，特别是棉布时，羧甲基纤维素钠盐可改进洗涤效果，由于它在已洗净的纤维上形成了一种保护性的水化吸附层，因此有助于防止污垢的再沉积。

清洗纺织品时，也常添加荧光增白剂。它是一种荧光染料，吸收紫外光，放出蓝光，从而遮蔽了白色纤维上可能存在的黄色污点。

§6-4　自溶液中吸附[96],[97]

在本章的结尾，概述一下某些物质自溶液中吸附到固体表面上的问题，颇有必要。在许多实际应用中，溶液中的吸附是很重要的。有些情况下，主要考虑的是改善固体的表面（例如用亲液物质来稳定分散体系，见§8-2），有时还需要从溶液中除去杂质（如用活性炭净化糖液）。从电解质溶液中吸附离子，以及离子交换这一特殊情况的吸附将在第七章中讨论。当然，在色谱法中，吸附是最重要的过程，但本书不拟涉及这一课题。首先，因为这将或多或少地牵涉到与色谱有关的其他过程，诸如分离或分子筛析等过程。其次，因为色谱法的内容太广泛，很难在一个小的篇幅中作适当处理。关于色谱法的若干报导，可参阅文献资料[98]～[101]。

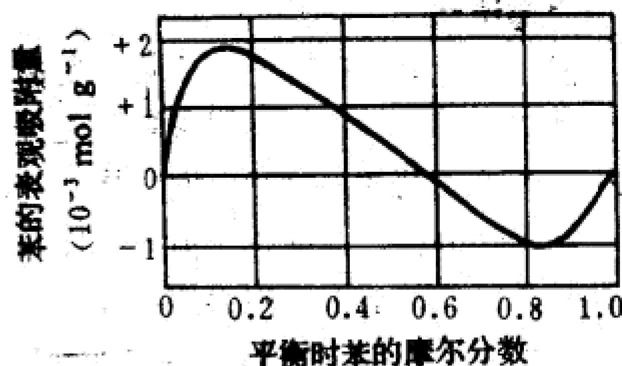
一、溶液吸附等温线

从实验上来说，研究溶液吸附比气体吸附要简单得多。将已知体积的溶液和已知质量的固体吸附剂在一定温度下摇动，直到上层清液中的浓度不再改变为止。对上层清液浓度的测定方法有很多，包括化学分析、放射化学分析、比色法、折射率观测等等。实验结果通常用表观吸附等温线来表示，即用给定温度下，单位质量的吸附剂所吸附的溶质量——可根据溶液浓度的减少（或增加）进行计算——对平衡浓度作图来表示。

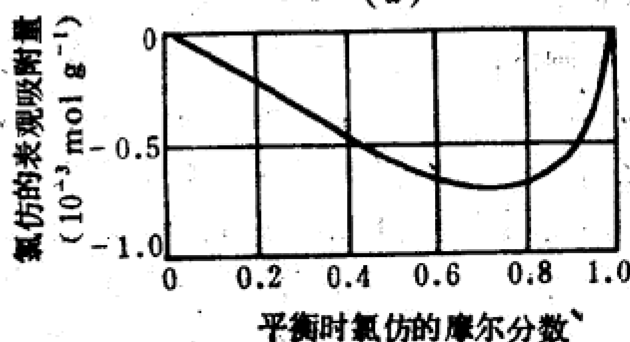
然而溶液吸附的理论处理却比气体吸附更为复杂，这是因为从溶液中吸附的过程常常牵涉到溶质与溶剂之间，以及混合液中各组分之间进行吸附占位的争夺。例如，某两组分混合液与固体接触，即使两组分都已出现在固体表面上，在表面以外的溶液仍然可能有均匀一致的成分而表现出为“零吸附”（和气体零吸附不同）。如果某一组分在表面上的浓度大于在体相中的浓度，则该组分为正吸附，而另一组分为负吸附。因此，根据溶液浓度变化所计算出来的吸附等温线，只是表观的而不是实际的。两组分混合液的吸附等温线实例如图6-11所示。在一定的假设条件下，各个组分的吸附等温线，可以根据表观的（或复合的）吸附等温线并参照有关的蒸气吸附数据计算出来[77]。

自溶液中吸附，通常是根据固体与溶液中各组分的极性与非极性作出定性的预料。这一点可用图6-12的等温线来说明。图中列举了碳素自水溶液中，硅胶自甲苯溶液中对脂肪酸的吸附。

极性吸附剂对极性吸附质的吸附能力较强，而对非极性吸附质的吸附能力较弱，反之亦然。此外，极性吸附剂可从非极性溶剂中强烈地吸附极性溶质（低溶解度），而从极性溶剂中



(*a*)

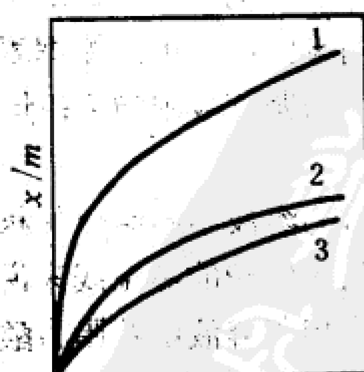


(*b*)

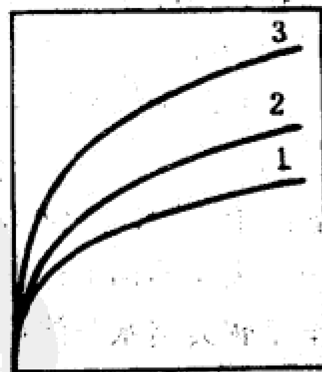
图6-11　复合（表面过剩）吸附等温线

(*a*)木炭在苯的甲醇溶液中对苯的吸附等温线[196]；

(*b*)木炭在氯仿的四氯化碳溶液中对氯仿的吸附等温线[197]



(*a*)



(*b*)

图6-12　脂肪酸的吸附等温线

(*a*)硅胶自甲苯溶液中对脂肪酸的吸附；(*b*)碳素自水溶液中对脂肪酸的吸附

1—乙酸；2—丙酸；3—丁酸

只能微弱地吸附极性溶质（高溶解度），反之亦然。在图6-12（a）所示的等温线中，固体吸附剂是极性的，溶质是两亲的，而溶剂是非极性的。因此，脂肪酸的吸附比溶剂的吸附更为强烈。根据上述原则，一定浓度的脂肪酸的吸附量应随非极性碳氢链长度的增加而递减，即乙酸>丙酸>丁酸。在图6-12（b）中，固体吸附剂是非极性的，溶剂是极性的，所以，脂肪酸再次显示出比溶剂具有更为强烈的吸附性。然而，由于吸附剂是非极性的，而溶剂是极性的，所以，一定浓度的脂肪酸的吸附量将随非极性碳氢链长的增加而递增，即丁酸>丙酸>乙酸。

二、等温方程式表面积

在溶液中，物理吸附比化学吸附更为常见。但有时也可能有化学吸附，例如，用镍和铂作催化剂自苯溶液中吸附脂肪酸。

溶质的吸附通常是单层的。尽管因固体-溶质之间的相互作用大于固体-溶剂之间的作用力，形成了第一个吸附层，但却不能形成第二个吸附层。多层吸附的情况有时也是有的，这可从吸附等温线的形状，以及根据单层吸附所计算出的吸附分子的截面积太小而得到证实。

前人对高分子溶液中的吸附现象已作过大量的研究。当溶液中高分子的浓度增加时，通常高分子的吸附量将达到一个极限值，但此值常大大超过高分子的单分子层平铺在固体表面上的预计值。这意味着被吸附的高分子仅有一小部分在表面上扎根，而其余部分呈环状，具有在液相中能作少许自由运动的尾端[198]。

朗格谬尔和弗里德里希两个方程式（见§5-1）常被用于处理溶液中的吸附数据，其表达式如下

$$x/m = \frac{(x/m)_{max}\, ac}{1+ac} \tag{6.14}$$

及

$$x/m = kc^{1/n} \tag{6.15}$$

式中，x是质量为m的固体所吸附的溶质的量，c是平衡时溶液的浓度，a，k和n是常数.

如果单分子层的吸附量 $(x/m)_{max}$ 可以确定（或直接根据实际的等温线，或间接根据朗格谬尔方程式），如果每一吸附分子所占的面积为已知，则固体的比表面积可以象§5-1中的气体吸附那样计算出来.

在实验中，溶液中的吸附比气体吸附较为简便，但在理论上，前者远比后者庞杂.

对于较大的与不对称的吸附质分子，例如中长链脂肪酸与各种染料，经常牵涉到自溶液中吸附的问题. 为了计算它们的有效表面覆盖率，必须对它们的取向与排布形式作某些假设. 考虑到这些计算中还有些不确定的因素，故通常要求借助于用较简单方法（例如氮的吸附）测定的表面积来标定某一特殊的自溶液中吸附的体系. 因此，利用自溶液中的吸附作用，可以为测定比表面提供一种简便方法.

第七章 带电界面

§7-1 双电层

许多物质与极性介质（如水）相接触时，就获得了表面电荷，其带电机理（下面详述）可能是电离作用、离子吸附与离子的溶解作用。在极性介质中，表面电荷影响它附近的离子分布。带相反电荷的离子（反离子）被表面所吸引，带相同电荷的离子（同离子）则受排斥而离开表面。这种运动，再加上热运动，就导致了双电层的形成。双电层是由带电表面（表面层）和极性介质中的过剩反离子组成。所谓过剩反离子，是指中和同离子后多余的反离子，它们以弥散状态分布于介质之中。双电层理论就是阐述这种离子分布和表面电势大小的。有了这些初步知识，才能对荷电胶体体系的电动特性与稳定性等方面的各种实验结果有所了解。

一、界面带电的原因

1. 电离作用

蛋白质分子带电的原因是分子中的羧基和氨基离解为 COO^- 和 NH_3^+。这些基团的离解，以及由此产生的分子净电荷与溶液的 pH 值密切相关。pH 值低时，蛋白质分子带正电；pH 值高时，则带负电。净电荷（以及电泳淌度）为零时的 pH 值称为等电点（见表 2-3 和图7-7）。

2. 离子吸附

异号离子的不等量吸附将使表面获得正（或负）的净电荷。

当固体表面与水介质相接触时，常常获得负电荷，这是因为阳离子比阴离子的水化作用强，所以它倾向于留在体相的水介质中。而体积小、水化作用弱、且极化作用较强的阴离子则选择性地吸附在表面上。

悬浮于水或绝大多数电解质水溶液中的烃类小油滴，甚至空气泡，它们的电泳淌度都是负的（即在外加电场的影响下，向正极迁移），就是因为它们吸附了负离子而带有净负电荷的缘故。在水中加入简单电解质如 NaCl，将导致水的表面张力和烃油-水之间界面张力的升高（见图 4-11）。这可根据吉布斯方程（见 §4-2），用表面过剩离子的浓度为负值来解释。烃类油的 H^+ 和 OH^- 的表面过剩浓度也都是负值。这是因为离开气-水与油-水界面的正离子可能比负离子的数目更多，才使这一动力学体系（包括临近界面的一些水介质）带有净负电荷。

烃类油滴的电泳淌度与 pH 的关系（图 7-7）表明，H^+和 OH^- 相比，H^+ 的负吸附更为优先。惰性质点，如烃类油滴的电泳淌度的大小(约 $0\sim-6\times10^{-8}m^2s^{-1}v^{-1}$)和简单离子相差不多(如$Cl^-$在25℃、无限稀的水溶液中为$-7.8\times10^{-8}m^2s^{-1}v^{-1}$)，但质点较离子体积大，这表示质点表面的电荷数较高。

已带电的表面（例如电离后的表面），通常总是首先吸附反离子，尤其是电荷较多的反离子。这种表面可能因为吸附了反离子而导致电荷符号的逆转。

假如存在表面活性剂离子，则它们的吸附通常决定了表面电荷的类型。

水化表面（例如蛋白质和多糖类）比憎水表面（例如类脂化合物）不易吸附离子。

3．离子的“溶解”作用

离子型物质是由电荷相反的两种离子组成。这两种离子的不等量溶解能使表面带电。AgI悬浮于水中时，AgI质点与 Ag^+ 和 I^- 的饱和溶液相平衡。在室温下，AgI溶胶的活度积 $a_{Ag^+} \cdot a_{I^-}$ 是 10^{-16}。当 I^- 过量时，表面带负电；而 Ag^+ 过量时，则带正电。电荷零点不是在pAg 8，而是在pAg 5.5(pI 10.5)，这是由于体积较小而淌度较大的 Ag^+ 不如 I^- 与AgI晶格结合得牢固所致。Ag^+ 和 I^- 被称为决定电势离子(简称定势离子)，因为它们的浓度大小决定了表面电势。AgI溶胶常被用来检验双电层理论和胶体稳定性理论。

同样，在金属氧化物和氢氧化物溶胶中，H^+ 和 OH^- 是定势离子。

4. 偶极子的吸附和定向作用

偶极子的吸附虽然对表面净电荷不起作用，但由于表面上存在着定向排列的偶极子层，故它对双电层的性质起着重要的作用。

二、扩散双电层

双电层通常被认为由两部分组成，包括吸附离子的内层和扩散层。在扩散层中，离子的分布是由电势和无规热运动决定的。我们将首先考虑双电层的扩散部分。

对双电层的定量处理，是一个非常困难而且没有完全解决的问题。对扩散部分最简单的定量处理是顾义(Couy，1910)和切普曼(Chapman，1913)根据下面的模型提出来的。

(1) 假定表面是无限大的平面，且电荷分布是均匀的。

(2) 假定扩散层中的离子是点电荷，它们服从波尔兹曼(Boltzmann)分布定律。

(3) 假定溶剂的影响仅通过其介电常数起作用，在整个扩散层中，介电常数保持恒定。

(4) 假定体系是电荷数为 z 的简单的对称电解质溶液（这一假设有利于推导，同时不受同号离子电荷数的影响）。

令平板表面电势为 ψ_0，在电解质溶液中距表面 x 处的电势为 ψ。设该表面带有正电荷（图7-1），应用波尔兹曼分布

$$n_+ = n_0 \exp\left(\frac{-ze\psi}{kT}\right) \quad 和 \quad n_- = n_0 \exp\left(\frac{+ze\psi}{kT}\right)$$

式中，n_+、n_- 分别是电势为 ψ 处的单位体积内的正负离子数(即 ψ 处的电势能分别为 $ze\psi$ 和 $-ze\psi$)，n_0 代表对应于每种离子的体相浓度。

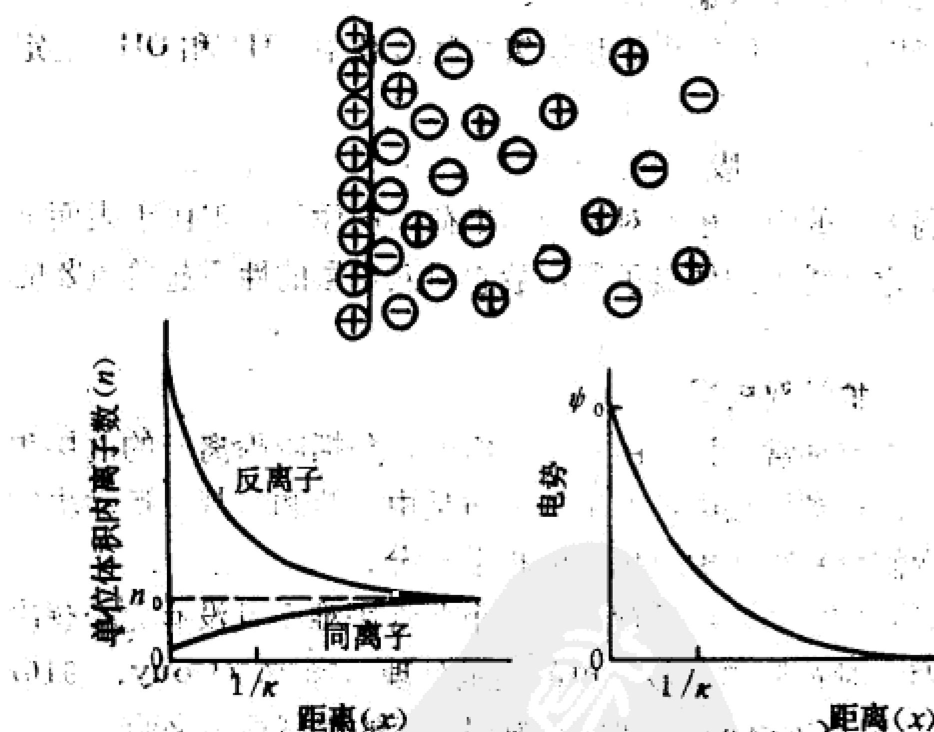


图7-1 扩散双电层示意图

因此，电势为 ψ 处的净体积电荷密度 ρ 为

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = zen_0\left[\exp\left(\frac{-ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{+ze\psi}{kT}\right)\right]$$

$$= -2zen_0 \sinh\frac{ze\psi}{kT} \qquad (7.1)$$

根据泊松（Poisson）方程，ρ与ψ有关，对平板双电层来说，其形式为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{7.2}$$

式中，ε为电容率*.

由式（7.1）和（7.2）得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2zen_0}{\varepsilon}\sinh\frac{ze\psi}{kT} \tag{7.3}$$

利用边界条件（$x=0$时，$\psi=\psi_0$；$x=\infty$时，$\psi=0$，$d\psi/dx=0$），式（7.3）的解[103]可写成下列形式

$$\psi=\frac{2kT}{ze}\ln\left[\frac{1+\gamma\exp(-kx)}{1-\gamma\exp(-kx)}\right] \tag{7.4}$$

其中

$$\gamma=\frac{\exp(ze\psi_0/2kT)-1}{\exp(ze\psi_0/2kT)+1} \tag{7.5}$$

和
$$k=\left(\frac{2e^2n_0z^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}=\left(\frac{2e^2N_Acz^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \tag{7.6}$$

式中，N_A为阿佛加得罗常数，c为电解质浓度.

如果$ze\psi_0/2kT\ll1$（在25℃时，$kT/e=25.6\text{mV}$），用德拜-休克尔（Hückel）公式作近似处理，得

$$\left[\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)\approx1+\frac{ze\psi_0}{2Tk}\right]$$

式（7.4）和（7.5）可简化为

$$\psi=\psi_0\exp(-kx) \tag{7.7}$$

---

* 物质的电容率（又称为绝对介电常数）ε，在有理式$F=(q_1q_2)/(4\pi\varepsilon r^2)$中为一常数(式中，$F$为电荷$q_1$与$q_2$之间的力，两电荷的距离为$r$)．据此，真空的电容率$\varepsilon_0$应等于$8.854\times10^{-12}\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^4\text{A}^2$．任一物质的介电常数（又称为相对介电常数）等于该物质的电容率与真空电容率之比．因此介电常数为无量纲的量，而电容率为有量纲的量．

它表明当表面电势较低时，随着离开表面距离的增加，电势按指数规律衰减。而在表面附近，相对来说电势较高，德拜-休克尔近似公式就不适用了，因为这时的电势比按指数规律衰减的要大些。

表面电势 ψ_0 与表面电荷密度 σ_0 有关，使表面电荷与扩散层内净空间电荷相等$\left(即\sigma_0 = -\int_0^\infty \rho dx\right)$，且应用泊松-波尔兹曼分布，其最终表达式为

$$\sigma_0 = (8n_0\varepsilon kT)^{1/2}\sinh\frac{ze\psi_0}{2kT} \tag{7.8}$$

当表面电势较低时，可简化为

$$\sigma_0 = \varepsilon\kappa\psi_0 \tag{7.9}$$

因此，表面电势 ψ_0 与表面电荷密度 σ_0 及介质中的离子组成有关（通过 κ）。假如双电层被压缩（κ 增加），则有 σ_0 的增加或 ψ_0 的减少，或两者兼而有之。

在许多胶体体系中，双电层是由于定势离子的吸附而产生的，例如，AgI 质点表面的电势 ψ_0 取决于溶液中 Ag^+（或 I^-）的浓度。惰性电解质的加入使 κ 增加，由于要使 ψ_0 在大体上保持恒定，故吸附了足够的定势 Ag^+（或 I^-），而使表面电荷密度相应增加。反之，若加入惰性电解质后，表面电荷密度仍保持不变（设电解质的电离程度未受影响），则 ψ_0 降低。

由式（7.9）可以看出，在电势较低的情况下，扩散双电层的电容与距离为 $1/\kappa$ 的平板型电容器的电容相同。习惯上把 $1/\kappa$（在此距离内和低电势下，电势按指数关系衰减）称为扩散双电层的"厚度"。

对于25℃下的对称型电解质溶液，式（7.6）可变成

$$\kappa = 0.329\times10^{10}\left(\frac{cz^2}{\text{mol dm}^{-3}}\right)^{1/2}\text{m}^{-1} \tag{7.10}$$

对于1-1型电解质，当溶液浓度为10^{-1} mol dm^{-3}时，双电层的厚度约为1nm；当浓度为10^{-3} mol dm^{-3}时，其厚度约为10nm。对于不对称的电解质，可取反离子电荷数作z值来计算双电层的厚度。

对于球形界面，泊松-波尔兹曼分布的形式为

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2 d\psi}{dr}\right) = \frac{2zen_0}{\varepsilon}\sinh\frac{ze\psi}{kT} \tag{7.11}$$

式中，r为距球心的距离。此式只有指数项取近似值才能进行积分。如果用德拜-休克尔公式作近似处理，则此式可简化为

$$\nabla^2\psi = \kappa^2\psi \tag{7.12}$$

利用边界条件（$r=a$时，$\psi=\psi_0$；$r=\infty$时，$\psi=0$，$d\psi/dr=0$）积分后，得出

$$\psi = \psi_0\frac{a}{r}\exp[-\kappa(r-a)] \tag{7.13}$$

遗憾的是，在处理胶体与表面现象的过程中，德拜-休克尔近似法（$z\psi \ll 25$mV）常常不是一个好的方法。而借助于计算机却可以得到式（7.11）的精确解值[10]。

三、双电层的内部

上节中关于扩散双电层的处理，是以在电解质介质中的带电体是点电荷为前提假设的。然而，离子具有一定的体积，这就使双电层扩散区的内界，局限于离子中心所能达到的离表面最近的距离，也就是离子的水化半径；在此距离上还不能形成离子对表面的特性吸附。斯特恩（Stern）于1924年所提供的模型中，双电层被一个平面（斯特恩平面）划分为两部分，这个平面处于距表面约为一个水化离子半径的位置，而斯特恩也考虑到了离子特性吸附的可能性。

特性吸附的离子，靠足够强的静电力或范德华力克服热骚

动而粘附于表面上（尽管可能是暂时的），这些离子被称为特性吸附离子。它们也可以是非水化的，至少在靠近表面的方向是非水化的。任何一个特性吸附离子的中心都位于斯特恩层内，即表面和斯特恩面之间。离子的中心如果超出了斯特恩面，就构成了双电层的扩散部分。对于这一部分离子，可用上节中介绍的顾义-切普曼方法处理，即可以 ψ_d 代替 ψ_0。

在斯特恩层中，电势从 ψ_0（表面电势或壁电势）变化到 ψ_d（斯特恩电势）。在扩散层中，电势从 ψ_d 衰减到零。

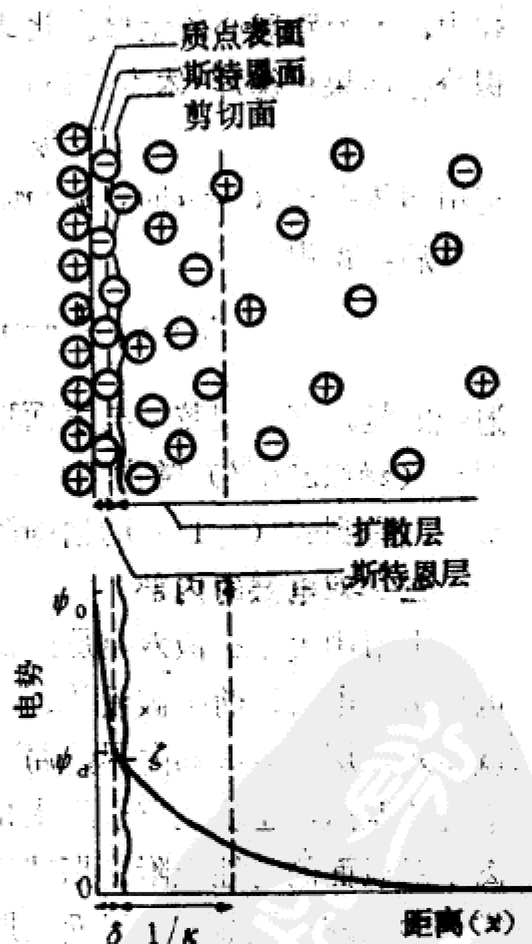


图7-2 根据斯特恩理论绘制的双电层结构示意图

在没有离子特性吸附时，表面和斯特恩平面的电荷密度相等。而斯特恩层的电容（C_1）和扩散层的电容（C_2）分别为

$$C_1=\frac{\sigma_0}{\psi_0-\psi_d}, \qquad C_2=\frac{\sigma_0}{\psi_d}$$

据此

$$\psi_d=\frac{C_1\psi_0}{C_1+C_2} \qquad (7.14)$$

当发生特性吸附时，通常反离子吸附远远超过同离子吸附。一个典型的双电层情况如图7-2所示。在斯特恩层中（特别是在有多价反离子或表面活性反离子的情况下），也可能发生电荷逆转——即 ψ_d 和 ψ_0 符号相反（图7-3(a)），而表面活性

同离子的吸附则使 ψ_d 和 ψ_0 符号相同，但 ψ_d 大于 ψ_0（图7-3(b)）。

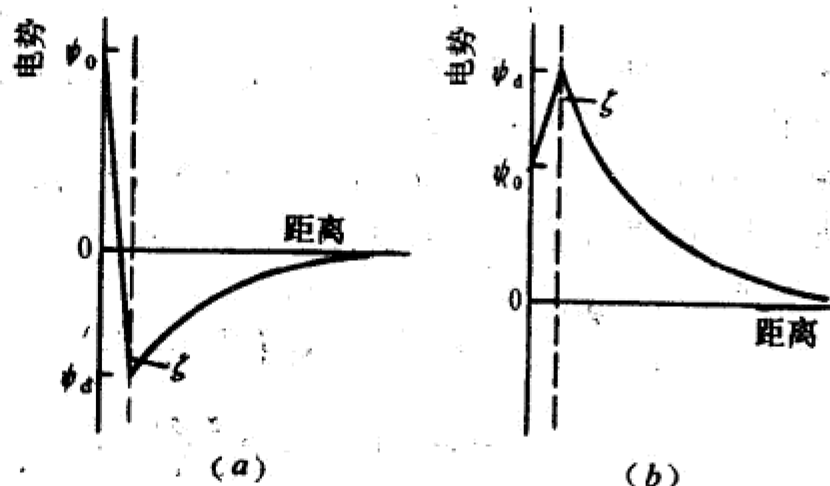


图7-3

(a) 由于表面活性或多价反离子的吸附而引起的电荷逆转；

(b) 表面活性同离子的吸附.

斯特恩设想用朗格谬尔型吸附等温线，来描述斯特恩层内所吸附的离子和扩散层内离子的平衡。如果仅考虑反离子的吸附，则斯特恩层的表面电荷密度 σ_1 为

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n_0 V_m} \exp\left(\frac{ze\psi_d + \phi}{kT}\right)} \tag{7.15}$$

式中，σ_m 为所对应的单层反离子的表面电荷密度，N_A 为阿佛加得罗常数，V_m 为溶剂的摩尔体积。吸附能被分为静电项（$ze\psi_d$）与范德华项（ϕ）。

将斯特恩层看作是一个厚度为 δ 和电容率为 ϵ' 的分子电容器

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon'}{\delta}(\psi_0 - \psi_d) \tag{7.16}$$

式中，σ_0 为质点表面电荷密度。

由于整个双电层中应为电中性，故

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 = 0 \tag{7.17}$$

式中，σ_2 为双电层扩散部分的表面电荷密度，由式（7.8）给出，但符号相反，且用 ψ_d 代替 ψ_0 。

将式（7.8）、（7.15）和（7.16）代入式（7.17）中，可得到斯特恩双电层模型的完整表达式

$$\frac{\epsilon'}{\delta}(\psi_0 - \psi_d) + \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n_0 V_m}\exp\left(\frac{ze\psi_d + \phi}{kT}\right)} - (8n_0\epsilon kT)^{1/2}\sinh\frac{ze\psi_d}{2kT} = 0 \tag{7.18}$$

该表达式中包含着某些未知量，但正如下面所指出的那样，有关这些未知量的信息可由其他来源获得。

1．斯特恩层的电容率

双电层的总电容曾在汞-电解质水溶液界面上用电毛细管法测定过[104]，也在AgI-电解质水溶液界面上用电势滴定法测定过[199]。如果把双电层看作是两个串联的电容器，那么

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

则可算出双电层扩散部分的电容 C_2。在低电势下(见式(7.9))，对于25℃时的电解质溶液来说

$$C_2 = \frac{\sigma_2}{\psi_d} = \epsilon\kappa = 2.28\left(\frac{cz^2}{\text{mol dm}^{-3}}\right)^{1/2}\text{Fm}^{-2}$$

斯特恩层的电容（$C_1 = \epsilon'/\delta$）与电解质溶液的浓度无关，除非浓度达到了影响 ϵ' 的程度。在 AgI-电解质溶液的界面上，已算出斯特恩层的电容约为 0.1～0.2Fm^{-2}。取 $\delta = 5\times10^{-10}$m，相当于斯特恩层中的介电常数为 5～10，与水的正常介电常数

80相比，这意味着表面上有很多水分子作有序排列。

2．斯特恩电势和电动电势（ζ电势）

ψ_d可由对电动特性的测定来确定。电动特性（将在本章下节中讨论）取决于带电表面和电解质溶液之间的剪切面处的电势。该电势叫作电动电势，或ζ(*zeta*)电势，剪切面的准确位置（即粘度急骤改变处）也是双电层问题中的另一未知数。除存在于斯特恩层中的离子外，还可能有一定数量的溶剂被束缚在荷电表面上，成为电动单元的一部分。因此，可以认为，剪切面通常比斯特恩平面离开质点表面稍远一些，且ζ电势的值往往比ψ_d值略小一些（见图7-2和7-3）。在检验双电层理论时，习惯上假设ψ_d值等于ζ值，大量实验证明，由此所产生的误差很小，对憎液表面来说尤其如此。显然，在电势较高（当$\psi_d=0$时，$\zeta=0$）和电解质溶液浓度较大的情况下（双电层的压缩使电势在剪切面的范围内从ψ_d降至零），ψ_d和ζ之间的差异变得最为显著。非离子化的表面活性剂的吸附将导致剪切面离开斯特恩平面较远的结果，使ζ电势明显地低于ψ_d。

3．表面电势

对AgI-电解质溶液界面来说，其固体内部与体相溶液之间的电势差按能斯特（Nernst）方程式变化

$$\frac{d\phi}{d(\mathrm{pAg})}=\frac{-2.303RT}{F}\ (=-59\mathrm{mV},\ 25℃)$$

ϕ由ψ_0和χ(*chi*)构成。χ电势的变化起因于表面偶极子的有序排列，和（或）对已排列好的偶极分子的排斥，而使其离开表面。这些影响是难以估计的。通常假设（当表面电势变化时）χ为常数，即假设下列表达式是合理的

$$\frac{d\psi_0}{d(\mathrm{pAg})}=\frac{-2.303RT}{F} \tag{7.19}$$

式中，假设固体内部没有发生双电层，这也许不是事实，因为 AgI 质点的过剩 Ag^+（或 I^-）并不一定都存在于质点表面。ζ 电势的零点（这是一个可测的量，在 25℃下对于 AgI 的水化分散介质来说，pAg 为5.5）可以认为就是 ψ_0 的零点（如果没有非定势离子形成特性吸附的话）。因此，可根据所列举的假设条件，对给定的 pAg，计算出 ψ_0。

在 25℃ 下，对于用简单混合法制备的碘化银[105]（图7-4）和溴化银[200] 水溶胶来说，$\left(\frac{d\zeta}{d(\text{pAg})}\right)_{\zeta\to 0}$ 的实验值约为 -40mV，而不是 -59mV，假定 ζ 和 ψ_d 相等，根据上节列举的假设条件

$$\left(\frac{d\zeta}{d(\text{pAg})}\right)_{\zeta\to 0}=\left(\frac{d\psi_0}{d(\text{pAg})}\right)\left(\frac{d\psi_d}{d\psi_0}\right)_{\zeta\to 0}$$

$$=-59\frac{C_1}{C_1+C_2}\text{mV} \tag{7.20}$$

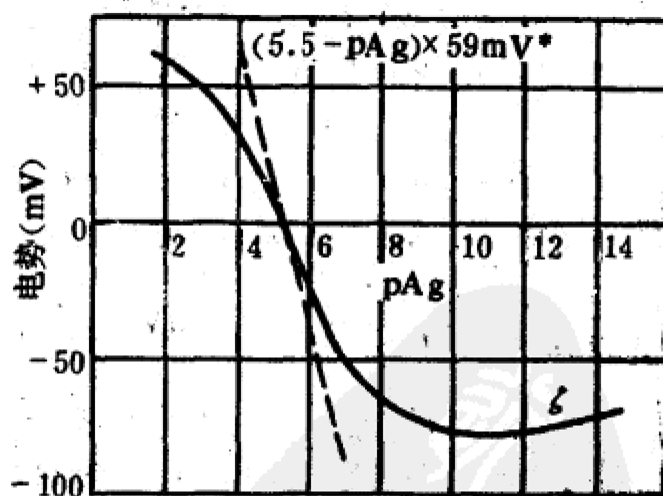


图7-4 碘化银溶胶的ζ电势[105]

（用简单混合法制备，根据斯莫鲁霍夫斯基方程计算）

---

* 原文误为(5.3－p g)×59mV，已改正——译者注

用上式按双电层电容计算出来的$\left(\frac{d\zeta}{d(\mathrm{pAg})}\right)_{\zeta\to 0}$值，至少在半定量的意义上来说，大体与（从电泳测量中求得的）[105] 实验值相符，这意味着上述的假设是可靠的。不过，这仍然是一个没有系统而周密地进行研究过的课题，因而不能过早地下结论。

讨论至此，我们可以说，斯特恩双电层模型仅是对非常复杂的现象的一个粗略描绘。尽管如此，它还是为涉及双电层现象的一些实验结果提供了一个好的、至少是半定量的解释基础。尤其是它有助于解释电动电势数值（很少超过 75mV）与热力学电势数值（可能达到几百毫伏）的差异。

格雷哈姆（Grahame）[104] 对斯特恩模型提出了改进意见。他指出，双电层中有两个平面：一个是“外赫姆霍兹（Helmholtz）平面”，用以显示水化离子所能达到的最近距离（与斯特恩平面的意义相同），另一个是“内赫姆霍兹平面”，用以表示吸附中没有水化的离子中心面，特别是阴离子（至少靠表面的一侧没有水化）中心面。

无论是顾义-切普曼，还是斯特恩，在处理双电层时都假设荷电表面是均匀的。然而，表面电荷并不象“抹上去”的那样，而是分布在表面上零散的部位。当一个离子被吸附而进入内赫姆霍兹层时，它将使邻近的表面电荷重新排列，与此同时，它也对本身产生了一种自身离子氛电势 ϕ_β（一种类似于出现在德拜-休克尔强电解质理论中的自身离子氛的二维模拟）。这种“电荷的不连续性”效应，可以纳入斯特恩-朗格谬尔方程式中，

$$\sigma_1=\frac{\sigma_m}{1+\frac{N_A}{n_0 V_m}\exp\left(\frac{ze(\psi_d+\phi_\beta)+\phi}{kT}\right)} \tag{7.21}$$

包括自身离子氛电势在内的表达式可以预示，在适当的条

件下，当 ψ_0 增加时，ψ_d 将出现最大值。因此，这种电荷不连续效应可以解释、至少可以定性地解释这样的实验结果，在这些实验中所观察到的，象卤化银这类溶胶的 ζ 电势（见图7-4）和絮凝浓度（见第八章），都在表面电势增加时经历一个最大值[201]。

四、离子交换

离子交换是指双电层中两种不同类型的反离子的竞相吸附。可用下式表示



$$RA + B = RB + A$$

式中，R 是带电的多孔固体，反离子 A 和 B 竞相吸附在 R 周围的双电层中。这时，反离子的浓度和所带电荷的数目是最重要的。R 可以是阳离子交换型的（它带有负的带电基团，如 $-SO_3^-$ 或 $-COO^-$），也可以是阴离子交换型的（它带有正的带电基团，如 $-NH_3^+$）。一系列多孔性的合成阳离子型和合成阴离子型的交换树脂已经商品化了。树脂的孔隙可以加速离子的交换。

水的软化和水的去离子化是离子交换树脂的最重要用途。

软化硬水时，是让硬水通过用钠离子饱和的阳离子交换柱，这时，水中的二价钙离子（它的吸附能力更强）同树脂上的一价钠离子进行交换，而使硬水软化。当交换达到饱和后，树脂可以再生。其方法是让氯化钠浓溶液从交换柱上流过。

水的去离子化，包括了阳离子和阴离子的交换。阳离子交换树脂用 H^+ 饱和，阴离子交换树脂用 OH^- 饱和。通常做成混合型离子交换树脂。这些 H^+ 和 OH^- 与水中的阳离子和阴离子进行交换，并结合成水。

离子交换还用在制备与分析上。例如，稀土金属的分离，可以使它们先同阳离子进行交换，然后用柠檬酸洗提它们所形

成的络合物，从而达到分离的目的。

§7-2 电动现象[107]

当试图使双电层的可动部分与带电表面相剪切时，可产生四种现象，电动现象就是这四种现象的总称。

若沿着荷电表面的切线方向施加一个电场，则可产生一种力，作用于双电层的两个部分。带电表面（连同附着物）将沿着适当的方向移动，同时，双电层可动部分中的离子表现出反方向的净移动，即带着溶剂一起流动。与此相反，如果使双电层的带电表面与扩散部分作相对运动，则将产生一个电场。

现对四种电动现象简述如下：

(1) 电泳——在电场作用下，带电表面和它所依附的物质（即溶解的或悬浮的物质）对静止的液体作相对运动。

(2) 电渗——在电场作用下，液体对静止的固体带电表面（如毛细管壁或多孔塞孔壁）作相对运动（也可以说是电泳的一种补充形式）。阻止电渗运动所需的压力称为电渗压。

(3) 流动电势——液体沿静止的荷电表面流动时所产生的电场（即电渗的逆过程）。

(4) 沉降电势——带电质点对静止液体作相对运动时所产生的电场（即电泳的逆过程）。

在四种电动现象中，应用最广泛的是电泳。人们对电泳的各种形式作了广泛的研究。由于实验条件所限，对流动电势和电渗的研究较少，对沉降电势的研究就更为罕见。

一、电泳[108]

为了研究胶体在电场中的迁移，提出如下几种方法。

1．质点（显微）电泳

当所研究的物质为相对稳定的悬浮液或乳状液，且其中含有显微镜下可见的颗粒或液滴时，则可直接观测其电泳行为。若为可溶性物质，则可先用油滴或石英质点进行吸附，然后用同样的方法进行观测。

电泳池是一根水平放置的玻璃管，管的截面可以是圆形，也可以是长方形。在管的两端装有电极，有时在两端还装上出入口塞子，以便于清洗或补充溶液（图7-5和7-6）。铂黑电极适用于浓度为0.001～0.01mol dm^{-3}的盐溶液。为防止产生气泡，必须使用象Cu|$CuSO_4$或Ag|AgCl这样一类的可逆电极。

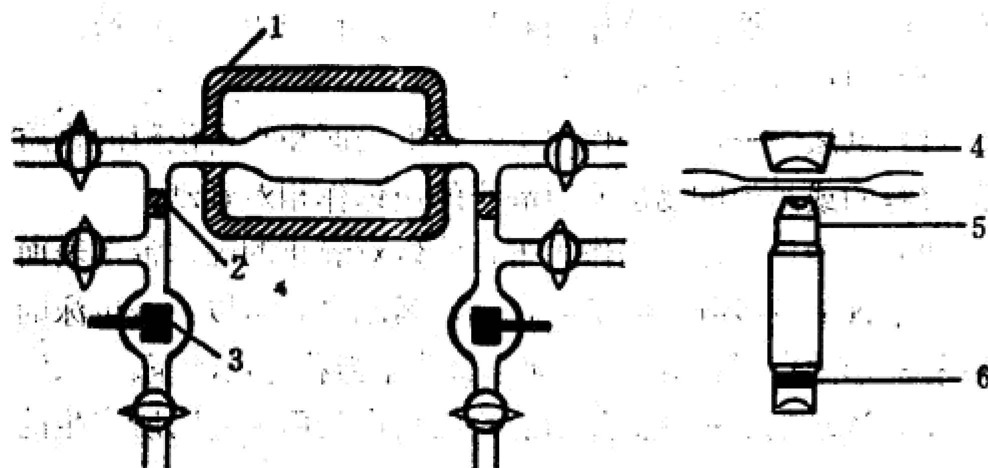


图7-5　立式长方形质点微电泳池[108]

1—显微镜台上的加固玻璃棒；2—烧结玻璃片；3—可逆电极；4—聚光镜；5—长距离物镜；6—目镜刻度盘

在显微电泳的实验过程中，由于伴生有电渗效应，而使测定方法复杂化。因为池的玻璃管内表面通常是带电的，能使靠近管壁的液体产生电渗流，并在玻管中心产生流速最快的补偿回流（因为池是密闭的）。这样就形成一条随深度而异的抛物线流分布曲线。真实的电泳速度只有在管内那些电渗流与液体

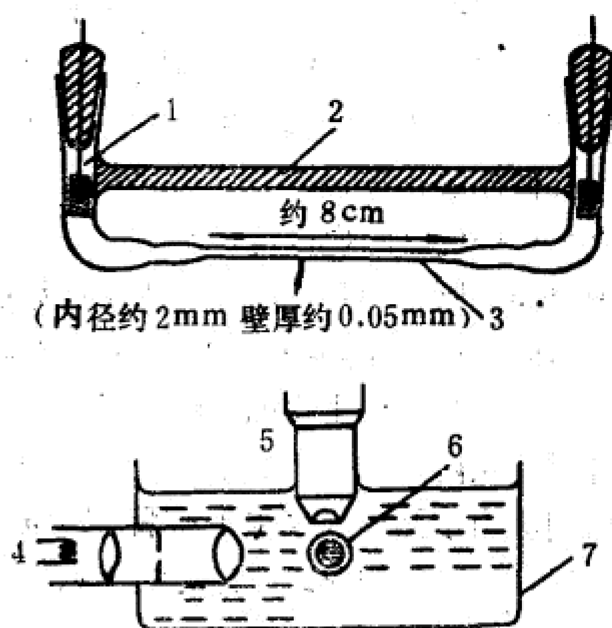


图7-6 薄壁型质点微电泳池的装置

1—铂黑电极；2—加固棒；3—观测管；4—光源；5—物镜；6—电泳池截面；7—恒温器.

回流相抵销的地方才能观测到。对圆柱形池来说，这种“静止层”的位置是在距离池壁为 0.146×内径之处，而长方形池的“静止层”约为0.2×深度与0.8×深度处的两个水平位置。其准确位置取决于池宽与池深之比。如果池表面与质点的ζ电势相同，则在圆柱形池中，中心部位的质点速度为真正电泳速度的 2 倍，而在长方形池中，则为 1.5 倍。

圆柱形池制作方便，便于控制温度，且可用超显微镜法使照明光线垂直于观察方向而得到暗视野照明（见§3-2 和图 7-6）。由于圆柱形池的截面积比长方形池的小，因此，所需的分散介质相对来说要少一些。在圆柱形池中，实验时，最好使用铂黑电极，而不使用可逆电极。除非毛细（电泳）管壁特别薄，否则由于圆柱形管壁的聚焦作用，使我们必须对观测点进

行光学校正，因为光学畸变往往使实测位置不在真正的静止层。如果在测量过程中有沉淀产生，则圆柱形池是不能令人满意的。若用长方形池作水平观察（见图7-5），则沉积质点保留在焦点处而不会偏离静止层。

用目镜上带有刻度盘的显微镜，来观察单个质点通过一定距离时（约 100μm）所需的时间，即可求出电泳速度。将电场强度调至此距离内，电泳时间约为 10s 左右。若时间太短，则计时误差大；时间过长，由于布朗运动，又将不可避免地引人其他误差。计时要在两个静止层的地方进行。交替改变电流方向，可以大大消除由于漂移（来源于泄漏、对流、电极极化等）所引起的误差。一般约取20次计时的倒数的平均值来计算电泳速度。

通常根据电流 I，电泳池截面积 A，及已测定过的分散系电导率 k_0 来计算观察点的电势梯度 E——即 $E=I/k_0A$。

有关质点电泳的研究，对于考察涉及胶体稳定性的模型体系（例如卤化银溶胶和聚苯乙烯乳胶分散体系）和实际情况（例如粘土悬浮液、水的净化和去垢）都有用处。在确定双电层质点间的斥力时，常假设工作电势 ψ_d 和 ζ（根据电泳淌度计算的）是相等的。

质点电泳也可用于研究有机物（例如细菌、病毒和血球）的表面特性。通过研究诸如溶液的 pH 值、离子强度、外加特性吸附的多价反离子、外加表面活性剂以及某些特定化学试剂（特别是酶）的处理等因素对电泳淌度的影响，就可以考察表面电荷的特性。图 7-7 表明，在离子强度恒定时，几种作为模型的质点表面的离子化程度、电泳淌度和 pH 的关系。

2. 界面移动电泳

这种电泳技术用于研究溶胶或溶液与纯分散介质之间界面

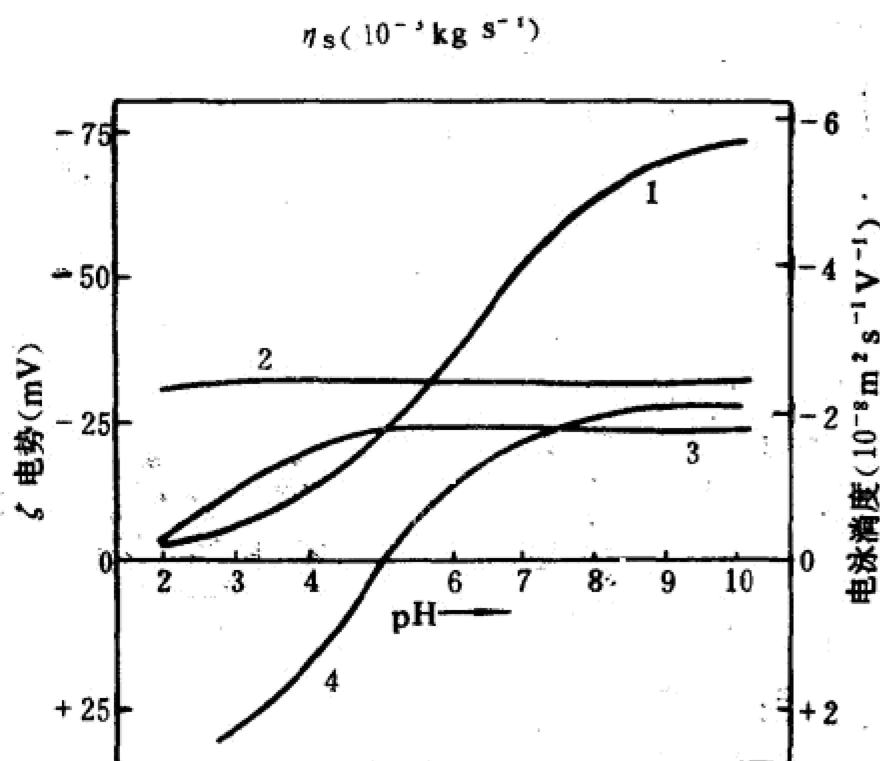


图7-7 ζ 电势（由电泳淌度数据计算）与 pH 值的关系
（在离子强度为0.05mol dm³的乙酸盐-二乙基巴比土酸缓冲液中）

1—烃类小油滴；2—磺化聚苯乙烯乳胶质点；3—阿拉伯酸（羧酸的聚合物）吸附在油滴上；4—血清蛋白吸附在油滴上.

的移动情况．其中广泛使用的是蒂塞勒斯(Tiselius) 界面移动法[202]．这种方法不仅用于测定电泳淌度，而且用于分离、辨别与确定被溶解的高分子物质，特别是蛋白质．如果单纯作为一种分析手段，而不要求测定电泳淌度时，使用此法并不适宜，这时可用较为简单且样品消耗更少的区带电泳法来代替．

蒂塞勒斯池是一个矩形截面的 U 型玻璃管，它被切成几个部分，接头处为磨光玻璃板，以便节段之间作横向滑动．当蛋白质溶液对缓冲液进行透析（以避免渗透流对界面的破坏）

时，电泳池的各部分分别充满缓冲蛋白质液或缓冲液，如图7-8所示。然后装上带有可逆性电极的大电极容器，将整个装置放入恒温槽中。当流体与温度达到平衡时，电泳池的滑动部分滑到工作位置，构成了两个清晰界面。通电后，首先发生界面移动，然后用纹影技术使各界面作为波峰显示出来。

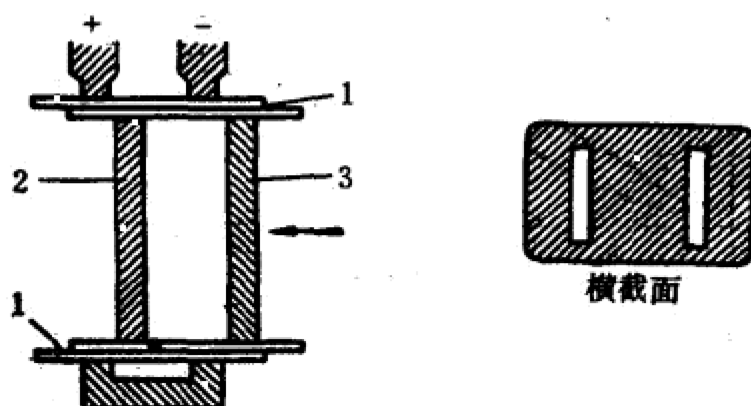


图7-8 蒂塞勒斯电泳池

1—界面； 2—缓冲液； 3—蛋白质溶液

池的长条形截面提供了适当长度的光程，以便于记录界面的位置，同时也便于恒温控制。工作温度应保持在0～4℃左右（因为这时水的密度最大，故$d\rho/d_T$较小），这样，因电流的热效应而产生的界面扰动可以更进一步减小。界面处的密度差已足够防止由于电泳池壁上的电渗流所造成的扰动。

如果蛋白质溶液是由一些具有不同电泳速度的部分所组成，则最初形成的界面尖峰将加宽，到最后可分离成不同的尖峰，且每个峰都以其自身的速度移动。上述为避免界面扰动所作的努力，有利于获得较高的分辨能力，从而有利于识别与定性确定这类混合液中的各种组分。例如，蒂塞勒斯法在当初是

用于显示血清中的组分的[202]. 血清曾一度被认为是简单的球蛋白，而实际上它是由几种蛋白质组成的混合物(图7-9).

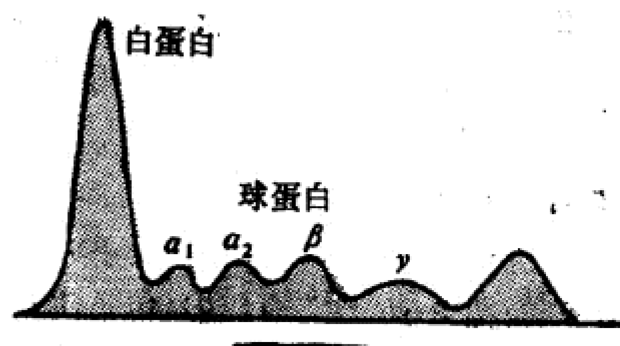


图7-9 人血清的电泳图(上升)

通常，对U型管两臂中的界面上升与下降，所测得的结果稍有不同，这使界面移动法复杂化了. 这种界面的异常现象来源于每个界面上电导的差异（因此带来了电势梯度的差异). 减少这种差异的方法，就是采用低浓度的蛋白质.

二、区带电泳[109]

区带电泳是用较惰性而均匀的固体或凝胶作为骨架来支持被研究的溶液，这种方法可以减少对流的干扰. 除在实验方面比界面移动法简单外，这种方法还可使具有电泳差异的组分在原则上能够完全分离，而且所需的样品也少得多. 然而，通过稳定介质内的电泳迁移通常是个复杂的过程，故区带电泳不宜用于测量电泳淌度.

区带电泳主要用来作为一种分析方法，有时也用在小规模的制备分离物上. 其主要应用领域是生物化学和临床化学，特别是用于蛋白质混合物的研究. 象色谱一样，区带电泳主要是一个实践性的课题，其最重要的进展不外乎是实验技术的改进和一系列合适的支持介质的引进与发展. 早期多用滤纸作为支持介质，近来则被醋酸纤维、淀粉凝胶与聚丙烯酰胺凝胶等物

质所取代，这样可提供更为清晰的分离。中等程度的浓凝胶介质所具有的高度分离能力，在很大程度上是由作为一种附加分离因素的分子筛的作用所决定的。例如，血清在聚丙烯酰胺凝胶中可以分离成约25个组分，但在滤纸上或用界面移动法时却只能分离成 5 个组分。

三、浓分散体系测量技术

在浓分散体系中，质点的电泳淌度可用下列方法进行测量：(a) 较简单的界面移动法[203]；(b) 传质法[110]、[204]。对这些测量数据的解释，可能因双电层覆盖的影响而复杂化了[204]。

四、流动电流和流动电势

当电解质被迫通过毛细管或多孔塞时，流动电势的产生实际上是一个复杂的过程。电荷的转移与物质的转移按多种机理同时发生。因毛细管和多孔塞中的液体携带有净电荷(双电层中流动部分的电荷)，故流动时产生流动电流，并随之产生电位差。这种电位差通过离子扩散造成反向传导，并在较小程度上通过电渗反抗着电荷的机械转移。由这两种影响所形成的电荷转移称为渗漏电流，而测得的流动电势与平衡状态有关。在平衡时，流动电流与渗漏电流互相抵销。

图 7-10 所示装置可用于测定流动电势。为减少电流的损耗，必须用具有极高内阻的测量仪表，如振动电容静电计。测量流动电势的难易多半与电极有关。在测量过程中，常会出现一种迭加不对称电势，然而通过改变液体流动的方向，可利用这种电势来加强或抵消流动电势，因此，它的存在也是可以利用的。

用微安表（其电阻低于管塞）代替高电阻静电计，即可测量流动电流。利用往复式泵迫使液体通过多孔塞，就可产生交变流动电流。使用交变流动电流而不用单向流动电流，其优点

在于，电极的极化倾向可以大为减少。

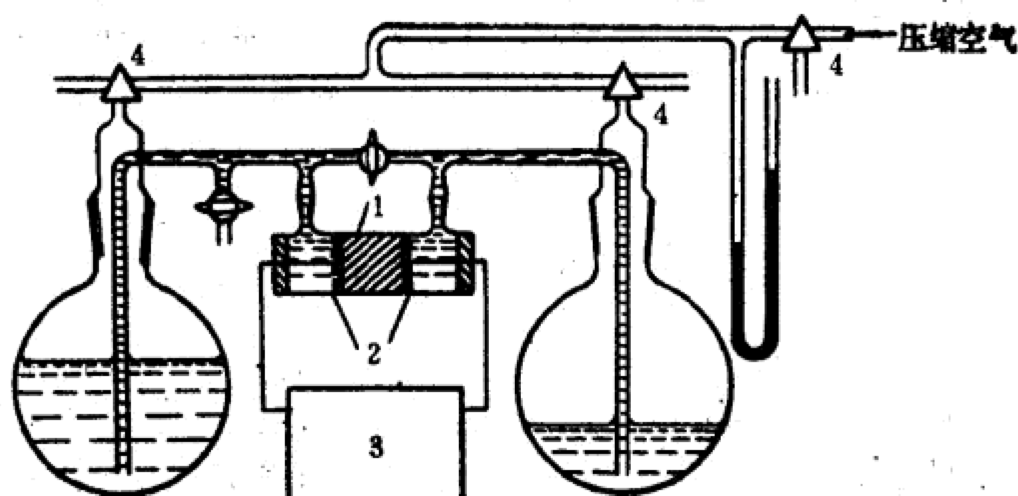


图7-10　测量流动电势的装置[108]
1—多孔塞；　2—带孔电极；　3—电位计；　4—三通

五、电渗

图7-11为一种研究电渗流通过多孔塞的装置。采用可逆电极是为了避免产生气泡。体系是密封的。电渗流速可通过测量

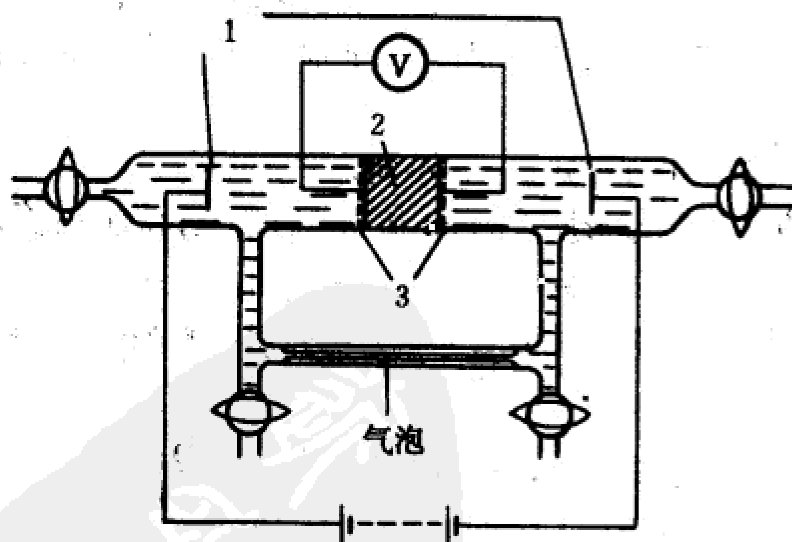


图7-11　测量电渗的装置[108]
1—可逆电极；　2—多孔塞；　3—带孔的铂电极

空气泡在毛细管中移动的速度来求得。毛细管（直径为1mm左右）为电解质溶液的回流通道。其实验数据需要进行校正，因为毛细管中的电渗和通过多孔塞回漏的电渗都会对其产生影响。

§7-3 电动理论

电动现象仅直接与双电层中可动部分的性质有关，因而可用剪切面上的 ζ 电势或电荷密度来解释。关于 ψ_0 和 ψ_δ 电势（虽然前面已经讲过，ζ 与 ψ_δ 可能基本上相同），以及各种物质表面的电荷密度，至今还未见报导。

电动学理论，包括双电层理论和液体流动理论，其内容相当复杂。本节将要讨论的是电动学变量（特别是电泳淌度）与 ζ 电势之间的关系。

对于弯曲表面来说，双电层的特征可以用无量纲参数"κa"来表示，κa 为曲率半径与双电层厚度之比。当 κa 很小时，则带电质点可作为点电荷处理；若 κa 很大时，则双电层可作为平面处理。

一、休克尔方程式（κa 很小时）

一方面设想球形质点的 κa 值小到可以看作是在无干扰电场中的一个点电荷，另一方面又设想该质点大到可以用斯托克定律来处理。令质点所受的电场力与介质的摩擦阻力相等，则

$$Q_E E = 6\pi\eta a v_E^{*} \quad 或 \quad u_E = \frac{v_E}{E} = \frac{Q_E}{6\pi\eta a}$$

式中，Q_E 为质点的净电荷（即电动单元），E 为电场强度，η 为

* 原文误为 $Q_E E = 6\pi\eta v_E$，已改正——译者注。

介质粘度，a 为质点半径，v_E 为电泳速度，u_E 为电泳淌度。

ζ 电势为剪切面上电动单元电荷 $+Q_E$ 所产生的电势与双电层中流动部分的电荷 $-Q_E$ 所产生的电势之和，即

$$\zeta = \frac{Q_E}{4\pi\epsilon a} - \frac{Q_E}{4\pi\epsilon\left(a + \frac{1}{\kappa}\right)} = \frac{Q_E}{4\pi\epsilon a(1+\kappa a)} \tag{7.22}$$

式中，ϵ 为电解介质的电容率（见§7-1 的脚注）。因此（κa 远比 1 小，可忽略）

$$u_E = \frac{\zeta\epsilon}{1.5\eta} \tag{7.23}$$

休克尔方程式对于水介质中的质点电泳不太适用。例如，悬浮在 1-1 型电解质水溶液中半径为 10nm 的质点，设 $\kappa a = 0.1$，则所要求的电解质浓度将低到 10^{-5}mol dm^{-3}。不过，此方程式很可能适用于低电导的非水介质中的电泳。

二、斯莫鲁霍夫斯基（Smoluchowski）方程式（κa 很大时）

设有一电场 E 沿平行方向作用于一个不导电的平面，试研究双电层扩散部分中液体的流动情况。每一层液体都能很快得到一个平行于表面的均匀的相对运动速度，这时电场力与粘性阻力相平衡。对于一个厚度为 dx，距离表面为 x 处的单位面积液层，其体相电荷密度为 ρ，当电场力和粘性阻力相等时，则

$$E\rho dx = \left(\eta\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx} - \left(\eta\frac{dv}{dx}\right)_x = \frac{d}{dx}\left(\eta\frac{dv}{dx}\right)dx$$

引入泊松方程式$\left[\rho = -\frac{d}{dx}\left(\epsilon\frac{d\psi}{dx}\right)\right]$，得

$$-E\frac{d}{dx}\left(\epsilon\frac{d\psi}{dx}\right) = \frac{d}{dx}\left(\eta\frac{dv}{dx}\right)$$

积分后

$$-E\epsilon\frac{d\psi}{dx}=\eta\frac{dv}{dx}+常数$$

当$x=\infty$时，$d\psi/dx=0$，且$dv/dx=0$，故此常数为零。再积分（设在整个双电层中，ϵ与η为常数），得出

$$-E\epsilon\psi=\eta v+常数$$

如果考虑到电泳，则边界条件为：当$x=\infty$时，$\psi=0$，$v=0$；而在剪切面上有$\psi=\zeta$，$v=-v_E$，其中v_E为电泳速度——即相对于静止液体的表面速度。故有

$$E\epsilon\zeta=\eta v_E$$

或

$$u_E=\frac{v_E}{E}=\frac{\zeta\epsilon}{\eta} \qquad (7.24)$$

由此式可以看出，当ζ电势为常数时，对于κa很大的非导电质点，在表面上任一处的电泳淌度应与其形状和尺寸无关。

如果考虑到电渗，可以导出类似的方程式（即$v_{E.O.}/E=\zeta\epsilon/\eta$），其边界条件为：当$x=\infty$时，$\psi=0$，$v=v_{E.O.}$。在滑动面处有$\psi=\zeta$，$v=0$。式中，$v_{E.O.}$为电渗速度。

三、亨利(Henry)方程式

亨利[206]曾经导出关于导电与不导电球形质点电泳的一般方程式

$$u_E=\frac{\zeta\epsilon}{1.5\eta}[1+\lambda F(\kappa a)] \qquad (7.25)$$

式中，$F(\kappa a)$的值在0与1之间变动，即随κa的增加而增加，且$\lambda=(k_0-k_1)/(2k_0+k_1)$，其中$k_0$为电解质溶液体相的电导，$k_1$为质点的电导。对于小的$\kappa a$值，质点电导的影响可以忽略不计。对于大的$\kappa a$值，当质点电导增加时，亨利方程式表明，$\lambda$应接近于$-1$，同时电泳淌度接近于零。但是，在多数情况下，“导电”质点很快被外电场极化，且具有非导体的性

质。

对于不导电质点$\left(\lambda=\frac{1}{2}\right)$，亨利方程式可写成

$$u_E=\frac{\zeta\epsilon}{1.5\eta}f(\kappa a) \tag{7.26}$$

式中，$f(\kappa a)$ 的值在1.0（对于小的 κa）和1.5（对于大的κa）之间变动。当 $f(\kappa a)=1.5$ 时，由休克尔方程变为斯莫鲁霍夫斯基方程（见图7-12）。这时，按亨利方程计算出的 ζ 电势与按休克尔方程（$\kappa a=0.5$）及斯莫鲁霍夫斯基方程（$\kappa a=300$）计算出的 ζ 电势相比较，其误差仅在 1 %左右。

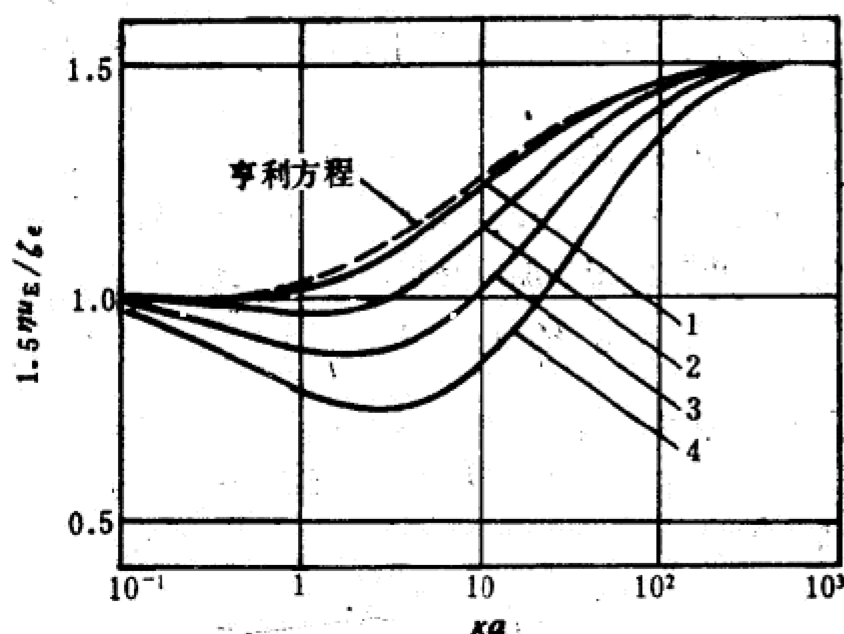


图7-12　在 1-1 型电解质溶液中的球形胶体质点的电泳淌度与 ζ 电势（$\Lambda_+=\Lambda_-=70\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$）（曲线相当于 $e\zeta/kT=1,2,3,4$，即 $\zeta=25.6$；51.2，76.8；102.4mV，25℃）

亨利方程是基于下列假设上：

(1) 采用了德拜-休克尔近似法。

(2) 假设外电场与双电层电场为简单的迭加。两电场的相互畸变由于下述两方面的原因而影响电泳淌度，(*a*) 由于荷电表面附近的反常电导 (表面电导)；(*b*)由于双电层对称性的丧失(弛缓效应)。

(3) 假设在双电层的整个流动部分中，ϵ 与 η 为常数。

四、表面电导

双电层扩散部分中，离子的分布导致这一区域的电导率高于体相电解质的电导率。表面电导将影响荷电质点表面附近电场的分布，因而也影响其电动特性。当 κa 很小时，表面电导对电泳的影响可以忽略不计，因为在任何情况下，外加电场很难受到质点的影响。当 κa 值不是很小时，由于表面电导的影响，所计算出来的 ζ 电势可能极低。

根据波茨(Booth)[206]和亨利[207]的研究，对于不导电且具有很大 κa 值的球体来说，其电泳淌度与 ζ 电势之间的关系，如果根据表面电导的影响加以修正，即可得到下列方程式

$$u_E = \frac{\zeta\epsilon}{\eta}\left(\frac{k_0}{k_0 + (k_s/a)}\right) \tag{7.27}$$

式中，k_0 为体相电解介质的电导率，k_s 为表面电导率。

用 ζ_a 代替 $\eta u_E/\epsilon$ (即 ζ_a 为根据斯莫鲁霍夫斯基方程式求得的表观 ζ 电势)，可得

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta}\left(1 + \frac{k_s}{k_0 a}\right) \tag{7.28}$$

因此，当 κa 很大时，设 k_s，k_0 和 ζ 为常数，以 $1/\zeta_a$ 对 $1/a$ 作图，则应得到一条直线。延长此线，就可得到受表面电导影响而修正的 ζ 电势。油滴的 ζ 电势与被蛋白质覆盖的玻璃质点的 ζ 电势，就是使用这种方法测定的[208]。

对于较大的 κa 来说，表面电导影响的大小显然取决于 $k_s/$

(k_0a)与1的相对大小．且双电层流动部分中的表面电导可以计算出来（下面介绍的松弛过程也要考虑这一点）．表面电导的实验值(不很可靠)，往往比根据双电层流动部分所计算出来的值偏高，这可能是由剪切面内部的表面电导(特别是对于多孔物质）的影响所造成的[105],[206]．因此，表面电导对电泳特性的影响还存在着一些不肯定因素．但是，当电解质浓度高于0.01mol dm^{-3}时，这种不肯定因素似乎并不重要．

五、松弛过程

在外电场影响下，双电层流动部分中的离子显示出了一种与质点运动方向相反的运动．这使液体中也产生一种与质点运动方向相反的局部流动，称之为电泳弛缓．亨利方程已经考虑到了这一点．

质点对双电层可动部分的相对运动，造成双电层的变形，若恢复原有的对称性，需要一定的时间(松弛时间)，因为它是依靠扩散和传导来完成的．双电层中形成的这种不对称的流动部分，对质点施加了一种额外的阻力，称之为"松弛过程"，这在亨利方程中没有加以考虑．当κa值很小(约<0.1)或很大（约>300)时，这种松弛过程无关紧要，但当κa处于中间值时，特别是当电势高且反离子的电荷数多和(或)淌度很低时，弛缓作用的影响就相当显著了．

对于球形质点，奥伏毕克(Overbeek)[111]和波茨[209]导出了一些方程式，式中考虑到了双电层流动部分的弛缓，松弛和表面电导的影响，它们以$e\zeta/kT$的幂级数形式出现．由于数学上的困难，只有取级数的少数几项才能得到方程式的解，而且只有当$e\zeta/kT<1$时，这些方程式才有定量的意义．但在高电势时，松弛效应往往被估计过高．

奥伏毕克和波茨的处理，无论是在有效性上还是在方便程

度上，都已被威尔西马（Wiersema）、利波（Loeb）和奥伏毕克[210]的方法所取代，其中的微分方程可借助于计算机用数值求解．这种处理的主要假设前提为：

（1）质点为非导电的球形刚体，其表面电荷分布是均匀的。

（2）质点的电泳行为不受分散系中其他质点的影响．

（3）在整个双电层的流动部分中，根据经典的顾义-切普曼理论，其电容率与粘度都是常数．

（4）在双电层流动部分中，只有一种（正或负）离子存在。

图7-12与7-13就是选自这种计算结果．

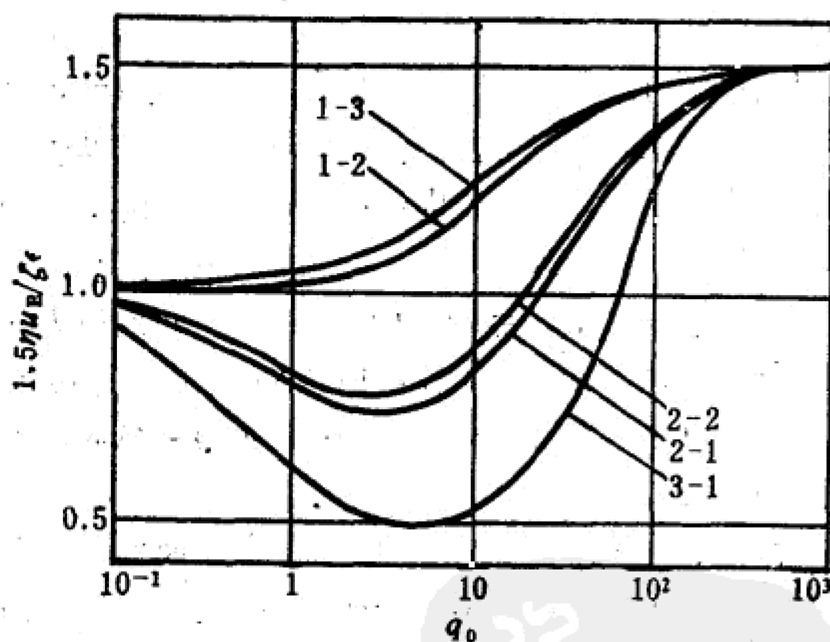


图 7-13　球型质点在含有多价离子的电解质溶液中的电泳淌度与 ζ 电势

$(\Lambda_+/z_+ = \Lambda_-/z_- = 70\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$

（曲线标数表明电解质类型．第1个标数是反离子的电荷数．在每种情况下 $e\zeta/kT=2$．$q_0=(2e^2N_Acz^2/\epsilon kT)^{1/2}a$．式中．$c$ 是电解质浓度．z 是反离子电荷数）

肖(Shaw)和奥特威尔(Ottewill)[211]研究了单分散羧化聚苯乙烯乳胶的电泳行为与质点大小及电解质浓度之间的关系。它们至少定性地肯定了κa与松弛效应的存在。

六、电容率与粘度

如果剪切面附近的电场强度($d\psi/dx$)高到能使ϵ明显降低或使η明显提高的程度(由于偶极子取向的关系)，则计算与解释ζ电势就更为困难了。利克莱玛(Lyklema)和奥伏毕克[212]对此问题进行了研究，其结论是$d\psi/dx$对ϵ的影响并不显著，而对η的影响却很显著，特别是在电势较高和电解质溶液浓度较大的情况下。在剪切面的有效位置上，将产生明显的(和正的)电粘效应。这个剪切面远离质点表面而运动，同时，ζ和κ均增加；换言之，"ζ电势"这一名称的物理意义将有所改变。最近，斯蒂克特(Stigter)[213]和洪特(Hunter)[214]的研究指出，利克莱玛和奥伏毕克过高地估计了电粘效应，事实上这种效应在大多数情况下并不显著。

七、流动电流与流动电势

在单一圆形毛细管中，流动电流或流动电势与ζ电势关系的经典方程式的推导如下：

设E_s为外加压强差p下毛细管两端的电位差，毛细管半径为a，长度为l。假设流动为层流，离剪切面x处沿毛细管某一半径方向的流速v_x可用帕亦休尔(Poiseuille)方程式表示

$$v_x=\frac{p(2ax-x^2)}{4\eta l}$$

具有流速v_x的液体体积可用半径为$(a-x)$、厚度为dx的空心圆柱体来表示。因此，这个圆柱层中的流量dJ为

$$dJ=2\pi(a-x)v_x dx=\frac{2\pi p(2ax-x^2)(a-x)dx}{4\eta l}$$

流动电流I_s为

$$I_s = \int_0^a \rho dJ$$

式中，ρ 为体相电荷密度。如果 κa 值很大，则在双电层中的电势衰减，因此，在靠近毛细管壁的地方产生流动电流，此处 x 很小（相对 a 来说）。将前式中的 J 和（泊松方程 $d^2\psi/dx^2 = -\rho/\epsilon$ 中的）ρ 代入上式（忽略远远小于 a 的 x），得出

$$I_s = \frac{\pi\epsilon p a^2}{\eta l}\int_0^a x\frac{d^2\psi}{dx^2}dx$$

用部分积分在已知边界条件（当 $x = 0$ 时，$\psi = \zeta$；当 $x = a$ 时，$\psi = 0$，$d\psi/dx = 0$）下得出上式的解为

$$I_s = \frac{\epsilon p A\zeta}{\eta l} \tag{7.29}$$

式中，A 为毛细管的截面积。

流动电流与流动电势的关系由欧姆(Ohm)定律决定

$$E_s = \frac{I_s l}{k_0 A}$$

式中，k_0 为电解质溶液的电导。将式(7.29)代入上式，得到

$$E_s = \frac{\epsilon p\zeta}{\eta k_0} \tag{7.30}$$

k_0 可用包含表面电导 k_s 的项来代替，上式可改写成

$$E_s = \frac{\epsilon p\zeta}{\eta\left(k_0 + \frac{2k_s}{a}\right)} \tag{7.31}$$

式(7.29)和(7.30)也可用更为常见的对多孔塞的推导方法得到[105]，但却没有一个令人满意的方法根据表面电导来修正流动电势。如果使 a 等于多孔塞的平均微孔半径，则利用式(7.31)所计算出的 ζ 电势过于偏低。通过比较体相液体与多孔塞中液体这两种相关浓度的电解质的电导之比，就可以定性地考察表面电导影响的重要性。当研究流动电流与 ζ 电势之间的关系时，并不需要知道表面电导的数值。在下列因素影响

下，多孔塞中的情况也许比上面所说的更为复杂：(*a*) 多孔塞中对于流动电流与对于漏泄电流的有效面积不同，因为它们所牵涉到的机理不同；(*b*) 如果多孔塞是可压缩的，则所施加的压力将影响到孔的平均尺寸。所有这些根据流动测量（与电渗测量）计算出来的关于多孔塞的 ζ 电势，其可靠性是值得怀疑的[215]。

八、电渗

在实验中所测出的流速是体积流速。对于具有截面积 A 并具有大的 κa 值的单一毛细管，其流速可用斯莫鲁霍夫斯基方程式表示

$$\frac{dV_{\text{E.O.}}}{dt}=Av_{\text{E.O.}}=\frac{AE\epsilon\zeta}{\eta}$$

根据欧姆定律 $AE=I/k_0$，其中 k_0 为液体的电导，I 为电流，则

$$\frac{dV_{\text{E.O.}}}{dt}=\frac{\epsilon I\zeta}{\eta k_0} \tag{7.32}$$

或者计入表面电导 k_s，将 k_0 项修正为

$$\frac{dV_{\text{E.O.}}}{dt}=\frac{\epsilon I\zeta}{\eta\left(k_0+\frac{2k_s}{a}\right)} \tag{7.33}$$

式 (7.32) 可由一个更为一般的多孔塞方法导出[105]，但是，和流动电势一样，还没有一个令人满意的方法来处理表面电导。

将式 (7.30) 和 (7.32) 相结合，可以得到电渗与流动电势的一般关系式——沙克森 (Saxen) 方程式

$$\frac{dV_{\text{E.O.}}/dt}{I}=\frac{E_s}{p} \tag{7.34}$$

此方程式更为一般的推导[216]，可用于与多孔塞的结构和表面电导无关的情况。

第八章　胶体稳定性

胶体分散体系最重要的物理性质就是质点倾向聚集。分散在液体介质中的质点频繁碰撞，而分散体系的稳定性则取决于质点碰撞时的相互作用。

使质点聚集的主要原因是质点间的范德华吸引力，而防止质点聚集、使其趋于稳定的原因是带相同电荷的双电层之间的排斥力和质点与溶剂之间的亲和力。质点与溶剂之间的亲和力主要借助于机械方法来促进其稳定性，这可从伴随质点聚集时去溶剂化自由能的降低来解释。聚合物在质点表面的吸附作用，是由于质点-溶剂间亲和力的增加和熵稳定性而促进了胶体体系的稳定。另一方面，也可能因为聚合物的"桥联作用"而引起聚集。

§8-1　憎液溶胶

在理论上，憎液溶胶主要是由于双电层之间的作用而变得稳定的，然而在实际上，溶剂化作用也有一定的影响。

一、临界聚沉浓度*　舒尔采-哈迪(Schulze-Hardy)规则

憎液溶胶的一个最重要性质，就是它们对于加入少量的电解质非常敏感。所加电解质，可使质点周围双电层中的扩散部

---

*本书中聚沉（*coagulation*）一词是指势能曲线中第一谷值效应而言；絮凝(*flocculation*)一词是指第二谷值效应或聚合物桥联效应(bridging effect)而言。在很多胶体科学文献中，这些词以及通用的聚集（*aggregation*）一词常互相混淆。

分压缩，并且可能由于离子被吸附到斯特恩层中而产生一种特别的效应。如果双电层的排斥力范围缩小，以致质点相互接近到足够使范德华引力占优势的程度，则溶胶将发生聚沉现象。

惰性电解质的临界聚沉浓度(c.c.c.)（即在规定时间内，使某种憎液溶胶刚好充分聚沉到所规定程度的电解质浓度）与其反离子电荷数有很大的关系。然而与之相反的是，它在实际上与各种离子的特性、同离子的电荷数及溶胶的浓度无关，且与溶胶的性质关系也不大。这一通则称为舒尔采-哈迪规则，反映在表 8-1 的数据中。

表8-1 憎水溶胶的临界聚沉浓度[112] (m mol dm^{-3})

As_2S_3（负电溶胶）		AgI（负电溶胶）		Al_2O_3（正电溶胶）	
LiCl	58	$LiNO_3$	165	NaCl	43.5
NaCl	51	$NaNO_3$	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	$RbNO_3$	126		
CH_3COOK	110	($AgNO_3$	0.01)		
$CaCl_2$	0.65	$Ca(NO_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.30
$MgCl_2$	0.72	$Mg(NO_3)_2$	2.60	$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	$Pb(NO_3)_2$	2.43	KOOC—COOK	0.69
$AlCl_3$	0.093	$Al(NO_3)_3$	0.067	$K_3[Fe(CN)_6]$	0.08
$\frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3$	0.096	$La(NO_3)_3$	0.069		
$Al(NO_3)_3$	0.095	$Ce(NO_3)_3$	0.069		

二、杰略金-兰道(Deryagin-Landau)和伏维-奥伏毕克(Verwey-Overbeek)理论——DLVO理论

杰略金-兰道[217]和伏维-奥伏毕克[113]分别独立地推导出一个定量理论，即根据质点互相靠近时，所发生的能量变化来处理憎水溶胶的稳定性，特别是在加入电解质时的稳定性。这

一理论包括了确定双电层重迭的能量（通常为排斥能）与伦敦-范德华能量（通常为吸引能），这些能量之和给出了总的相互作用能与质点间距离的关系．于是，胶体的稳定性就可用相互作用能与距离的关系曲线来解释（见图8-2～8-4）．对于(a)两个平行的无限大平面和厚度的荷电平板之间的相互作用力，及(b)两个荷电球体之间的相互作用力，都曾进行过理论计算．两个平板间的相互作用能的计算与肥皂薄膜的稳定性有关，这种计算相当成功地符合这方面的实验结果[13],[114],[115]（见第十章）．两个球形质点间的相互作用能的计算与分散体系的稳定性有关，这将在下面简述．实际上，用这两种方法处理所得的结论基本上是相同的．

1．双电层相互作用能

两个球形质点周围的双电层中，扩散部分的重迭（用顾义-切普曼理论描述）所产生的相互作用能 V_R，计算起来相当复杂，必须求助于数值解法或各种近似法．当两个荷电质点相互接近且其双电层互相重迭时，假定离子的吸附仍保持平衡，这时，可以出现两种明显不同的情况．如果表面电荷是由"定势离子"的吸附所形成，则表面电势应保持常数，且表面电荷密度将作相应地调整．但如果表面电荷是由离子化所形成，则表面电荷密度应保持恒定，而表面电势将作相应调整（见§7-1）．当质点间的距离较大时，则恒电势与恒电荷的相互作用能的差别很小．奥伏毕克[116]曾经研究过这一问题，其结论为，在典型的布朗运动中，两质点间所遇到的双电层重迭的速度太快，来不及保持吸附平衡，因此，往往使实际情况处于恒电势与恒电荷的相互作用能之间．

设两球形质点的半径为 a_1 和 a_2，斯特恩电势为 ψ_{d1}和 ψ_{d2}，者的斯特恩层间的最短距离为 H，哈迪等[218]曾经导出下式

来表达恒电势 V_R^ψ 与恒电荷 V_R^σ 的双电层相互作用能。假设泊松-波尔兹曼分布（式(7.12)）是维持在低电势形式下，并设 κa_1 和 κa_2 大于1，则

$$V_R^\psi=\frac{\pi\epsilon a_1a_2(\psi_{d1}^2+\psi_{d2}^2)}{(a_1+a_2)}\left\{\frac{2\psi_{d1}\psi_{d2}}{(\psi_{d1}^2+\psi_{d2}^2)}\times\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa H)}{1-\exp(-\kappa H)}\right]\right.$$
$$\left.+\ln[1-\exp(-2\kappa H)]k\right\} \tag{8.1}$$

$$V_R^\sigma=\frac{\pi\epsilon a_1a_2(\psi_{d1}^2+\psi_{d2}^2)}{(a_1+a_2)}\left\{\frac{2\psi_{d1}\psi_{d2}}{(\psi_{d1}^2+\psi_{d2}^2)}\times\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa H)}{1-\exp(-\kappa H)}\right]\right.$$
$$\left.-\ln[1-\exp(-2\kappa H)]\right\} \tag{8.2}*$$

式中，ϵ 为分散介质的电容率，κ 的定义见式(7.6)。

对于不同的均质聚沉与非均质聚沉，根据式(8.1)和(8.2)所得到的 V_R 的符号见表8-2(注：引力为负号，斥力为正号)。

表8-2 预测 V_R 的符号**

条　　件	V_R^ψ	V_R^σ
$\psi_{d1}=\psi_{d2}\neq0$	+	正电
ψ_{d1} 与 ψ_{d2} 符号相同，但大小不同	+（H很大时）， −（H很小时）	正电
ψ_{d1} 与 ψ_{d2} 符号相反	−	负电（H很大时），正电（H很小时）
ψ_{d1} 或 $\psi_{d2}=0$	−	正电

对于两个相等的球，$a_1=a_2=a$，$\psi_{d1}=\psi_{d2}$，式(8.1)与(8.2)可简化为

$$V_R^\psi\doteq2\pi\epsilon a\psi_d^2\ln[1+\exp(-\kappa H)] \tag{8.3}$$

---

* 有关式(8.2)的计算，可参阅J. Colloid Interface Sci., 36, 25 (1971).

** V_R 和 V_A 习惯上分别用来表示双电层与范德华的相互作用，脚注R和A表示通常情况下的（但不是普遍适用的）相互作用的斥力与引力.

和

$$V_R^{\sigma} = -2\pi\epsilon a\psi_d^2 \ln[1-\exp(-\kappa H)] \quad (8.4)$$

对于较小的双电层重迭，此时 $\exp[-\kappa H] \ll 1$，则上述两式都可简化为

$$V_R = 2\pi\epsilon a\psi_d^2 \exp(-\kappa H) \quad (8.5)$$

V_R 的另一近似表达式为瑞林克（Reerink）和奥伏毕克表达式[219]．他们没有用德拜-休克尔的低电势作近似处理，但认为质点间的距离很大（即 $\exp(-\kappa H) \ll 1$），足够将质点间任一点的电势看作是该处各质点的个别电势之和，而每一个质点的作用都各不相干．对于不相等的球形质点

$$V_R = \frac{64\pi\epsilon a_1 a_2 k^2 T^2 \gamma_1 \gamma_2}{(a_1+a_2)e^2 z^2} \exp(-\kappa H) \quad (8.6)$$

对于相等的球形质点，则上式可简化为

$$V_R = \frac{32\pi\epsilon a k^2 T^2 \gamma^2}{e^2 z^2} \exp(-\kappa H) \quad (8.7)$$

式中，z 为反离子的电荷数，而

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_d/2kT)-1}{\exp(ze\psi_d/2kT)+1}$$

如果用德拜-休克尔公式作近似处理，即 $ze\psi_d/kT \ll 1$，则式(8.7)可简化为式(8.5)．

迄今为止，我们仅考虑了双电层中扩散部分的非特定离子的吸附．更全面的估计是，V_R 应随 H 的增加而大体按指数形式降低，V_R 的范围则应随 κ 的增加（即增加电解质浓度和（或）反离子电荷数）而减小．某些特定效应也可以影响 V_R[117]．斯特恩层中的反离子吸附可能引起电荷的逆转（见§7-1）．因此，对于两个相等的质点，在逆转的浓度下，其 V_R 值为零；而在小于和大于该浓度时，V_R 都为正值（斥力）．与双电层中扩散部分所受电解质的影响相反，为产生这种特定效应所需

解质的数量将取决于质点的总表面积。同时，双电层的性质（V_R）也受到离子的水化和络合反应的影响[117],[118]。

荷电相反的表面之间的静力引力的一个有趣实例，就是高岭土质点所呈现的引力[19]。其片状质点的表面倾向于带负电，而其边缘倾向于带正电。在其悬浮液中加入带负电的胶体金质点，就可显示出这种现象。其电子显微照片证实了小的金质点粘附在粘土层片的边缘，而不是在表面上。粘土层片间边缘对表面的引力将导致形成一种质点密度较低的片格结构。

2。胶体质点间的范德华力

范德华为解释非理想气体的行为而提出中性的、化学上饱和的、分子之间存在的引力，这种力也来源于电的相互作用。一般认为，这种分子间的引力有三种类型：

(1) 一般来说，具有永久偶极子的两个分子，由于彼此之间的相互取向会产生吸引力。

(2) 偶极分子引起其他分子偶极化，因而产生吸引力。

(3) 非极性分子之间也有吸引力，如氢气、氦气等的液化就是明显的例证。这些无所不在的引力（称为色散力）首先由伦敦(1930)作出解释。他认为，一个分子的极化是由于第二个分子中电荷分布的波动而引起的，反之亦然。

除高极性的物质外，差不多所有起作用的范德华引力都可归因于伦敦色散力。两分子间的伦敦吸引力范围极小，它与分子间距离的六次方成反比。对于一个分子群来说，色散力作为一级近似是具有加和性的，两个质点间的范德华相互作用能，可以通过将质点间所有分子对的引力相加而求得。

这种加和的结果，预示着分子群之间（例如胶体质点之间）的伦敦色散力将比个别分子间的伦敦色散力的衰退要慢得多。

设半径为 a_1 和 a_2 的两个球体质点，在真空中相距最短的距离为 H。哈马克（Hamaker）曾经用下式来表达伦敦色散相互作用能[210]（V_A）

$$V_A = -\frac{A}{12}\left[\frac{y}{x^2+xy+x}+\frac{y}{x^2+xy+x+y}+2\ln\left(\frac{x^2+xy+x}{x^2+xy+x+y}\right)\right] \tag{8.8}$$

式中 $$x=\frac{H}{a_1+a_2},\quad y=a_1/a_2$$

A 为常数，被称为哈马克常数。

对于相等的球来说，$a_1=a_2=a$（即 $x=H/2a$），则式（8.8）有

$$V_A = -\frac{A}{12}\left[\frac{1}{x(x+2)}+\frac{1}{(x+1)^2}+2\ln\left(\frac{x(x+2)}{(x+1)^2}\right)\right] \tag{8.9}$$

设质点间的距离 $H \ll a$（即 $x \ll 1$），则上述方程可简化为

$$V_A = -\frac{A}{12}\times\frac{1}{2x} = -\frac{Aa}{12H} \tag{8.10}$$

由于这种简化，用该方程式计算出来的 V_A 值可能偏高。

当 H 较大（大约超过 10nm）时，用上述任一方程式所计算出来的 V_A 值都会偏高，这是因为我们忽略了质点间进行电磁辐射需要一定的时间，而这正是使 V_A 被延迟的因素。在大多数关系到胶体稳定性的情况下，这种延迟效应[118]似乎并不重要。

在计算胶体质点间的范德华力时，最主要的是哈马克常数 A 的取值问题。现成的方法有两个：

（1）已经介绍过的伦敦-哈马克微观法。在这个方法中，哈马克常数是根据各个原子的极化能力与物质的原子密度来确定的。总的相互作用被认为是质点间所有原子对的作用之和，

并且认定，总的相互作用集中在单一振频的附近。这些假设基本上是不正确的，因为根据微观法来计算范德华的相互作用能似乎有错误，然而，这种错误似乎还没有大到足以影响胶体稳定性一般结论的程度。

（2）里伏西伏茨（Lifshiftz）[120],[121],[221],[222]宏观法。该法对相互作用的质点与被质点穿插的介质，都作为"连续相"处理。其计算相当复杂，且需要知道相互作用物在足够宽的频率范围内的体相光学（介电）性质。

在不延迟的条件下，用微观法和用宏观法所求得的A值相差不大。宏观法的延迟效应比微观法要小[122]（即对于较大的H值，式(8.8)～(8.10)的适用性较好）。

单一物质的哈马克常数通常在10^{-20}～10^{-19}J之间。表8-3列举了一些实例。表中每一物质的哈马克常数都有一个数值范围，这反映出在应用微观法和宏观法计算时，还存在着各自不同的计算方法。

表8-3 不同物质的哈马克常数值[123]

物质名称	A_{11}(微观法，10^{-20}J)	A_{11}(宏观法，10^{-20}J)
水	3.3～6.4	3.0～6.1
离子型结晶	15.8～41.8	5.8～11.8
金属	7.6～15.9	22.1
二氧化硅	50	8.6
石英	11.0～18.6	8.0～8.8
碳氢化合物	4.6～10	6.3
聚苯乙烯	6.2～16.8	5.6～6.4

质点之间（相当远）如果不存在真空（或空气）而存在液体介质，则范德华相互作用能将显著降低。式(8.8)～(8.10)中的A应被"有效哈马克常数"所代替。试设想在分散介质8

（图8-1）中，质点 1，2 的相互作用情况．当质点距离很远时（图8-1(a)），主要是质点与分散介质的相互作用，其哈马克

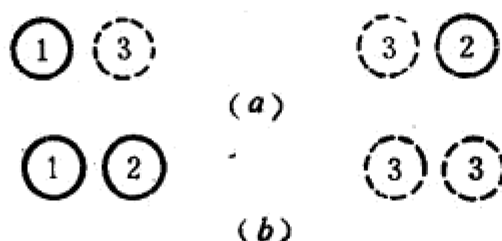


图8-1

常数分别为 A_{13} 和 A_{23}。如果质点 2 被移到质点 1 的附近（图8-1(b)），则质点 2 原来所占的位置必然被分散介质所取代，于是，上述的相互作用将变成质点与质点间的和介质与介质间的相互作用，其哈马克常数分别为 A_{12} 和 A_{33}。因此，有效哈马克常数为

$$A_{132}=A_{12}+A_{33}-A_{13}-A_{23} \tag{8.11}$$

如果以每一相本身的相互引力（见式(4.3)）的几何平均值作为多相间的引力——即 $A_{12}=(A_{11}\cdot A_{22})^{1/2}$、$A_{13}=(A_{11}\cdot A_{33})^{1/2}$ 和 $A_{23}=(A_{22}\cdot A_{33})^{1/2}$，于是，式(8.11)有

$$A_{132}=(A_{11}^{1/2}-A_{33}^{1/2})(A_{22}^{1/2}-A_{33}^{1/2}) \tag{8.12}$$

若两质点为同一物质，则上式为

$$A_{131}=(A_{11}^{1/2}-A_{33}^{1/2})^{2} \tag{8.13}$$

当 A_{11} 和 A_{22} 同时大于或小于 A_{33} 时，则 A_{132} 为正值(质点间相互吸引)．然而，通常 A_{33} 的值在 A_{11} 和 A_{22} 之间．故 A_{132} 为负值——即质点间的范德华作用是相斥的。

对于同一物质的质点，A_{131} 永远为正值——即范德华作用总是相吸的。当质点与分散介质的化学性质相似时，其相互作用最弱，这是因为 A_{11} 和 A_{33} 大小相近，故 A_{131} 值很小。

3. 势能曲线

憎液溶胶中，质点间相互作用的总能量可由双电层能量与范德华能量相加而得，如图 8-2 所示。

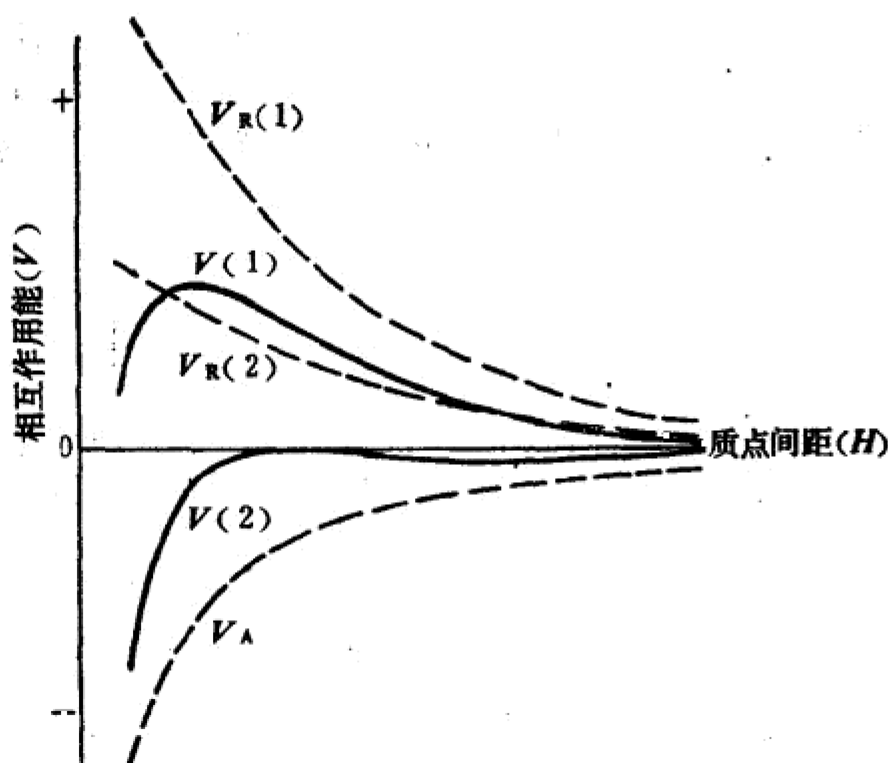


图8-2 总相互作用能曲线

$V(1)$与$V(2)$为吸引能曲线V_A和不同排斥能曲线$V_R(1)$与$V_R(2)$之和

势能-质点间距的关系曲线的特点可以从两种能量推断出来。对于相同物质的质点间的相互作用，双电层排斥能(式(8.5))近似地（在双电层厚度 $1/\kappa$ 范围内）为质点间距的指数函数，而范德华引力(式(8.10))则随质点间距的增加而减少。因此，范德华力在质点距离很小*和很大时占优势，而双电层斥力则在中等距离时占优势，其具体情况取决于两种力的实际数值。

*当质点互相接近到距离极小时，由于电子云的重迭，斥力（波尔斥力）将占优势，故势能曲线上应有一深谷，未表示在图8-2～8-4中。

图8-2表示出两种可能出现的势能曲线的一般形式。总势能曲线 $V(1)$ 呈现出具有排斥能的峰值，而曲线 $V(2)$ 表示在任何质点间距内，双电层斥力都未超过范德华引力。

如果势能的最大值大于质点的热能 kT，则此体系是稳定的，否则体系将发生聚沉。防止聚沉的能峰高度取决于 ψ_d（和 ζ）的大小，也取决于斥力范围（$1/\kappa$）的大小，如图 8-3 和8-4所示。

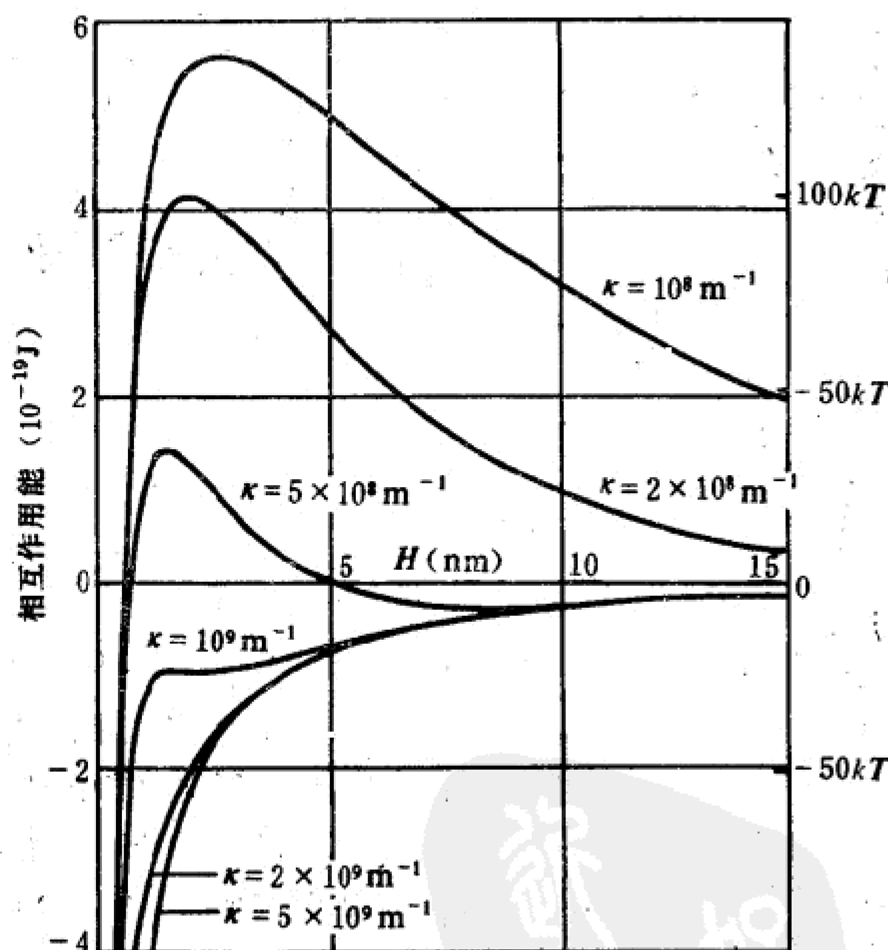


图8-3 κ（电解质浓度的影响）对两个球形质点的相互作用总能量的影响（$a=10^{-7}$m; $T=298$K; $z=1$; $A_{11}=2\times10^{-19}$J; $A_{33}=0.4\times10^{-19}$J; $\epsilon/\epsilon_0=78.5$; $\psi_d=50$mV$\approx 2kT/e$. V_R 和 V_A 是根据式(8.7)，(8.9)和(8.13)计算出来的)。

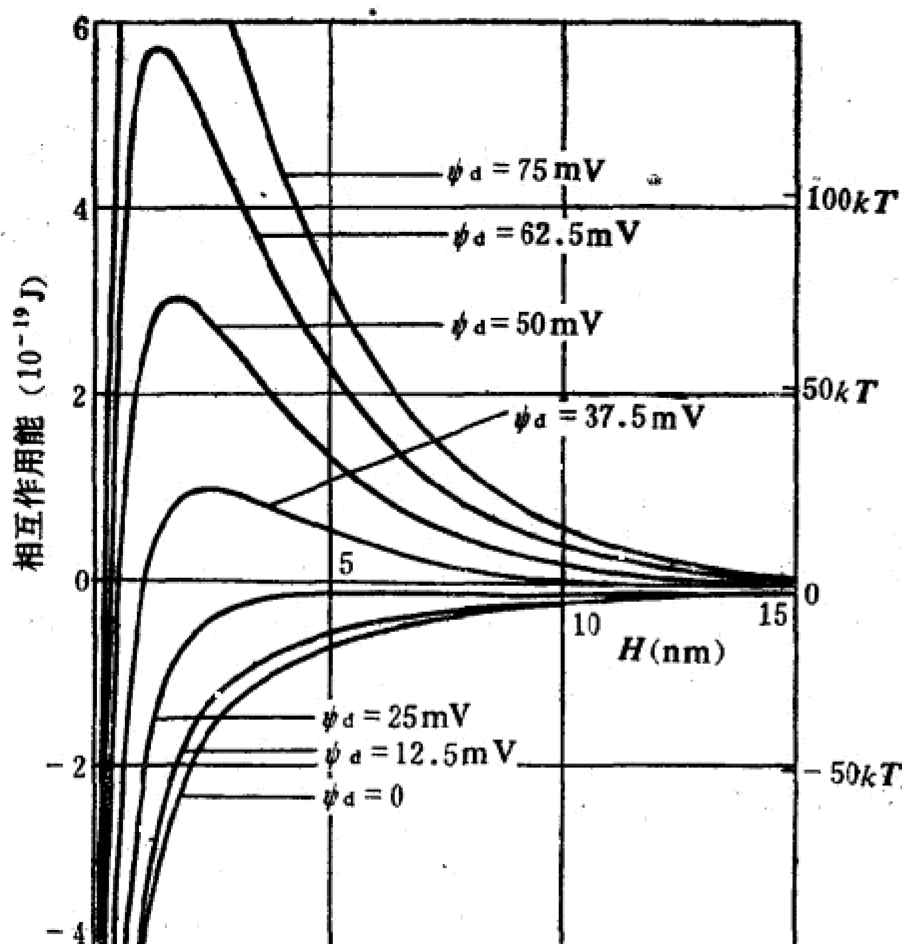


图3-4　斯特恩电势(ψ_d)对两个球形质点的相互作用总能量的影响 ($a=10^{-7}$m; $T=298$K; $z=1$; $A_{11}=2\times10^{-19}$J; $A_{33}=0.4\times10^{-19}$J; $\epsilon/\epsilon_0=78.5$; $\kappa=3\times10^8$ m^{-1}. V_R和V_A是根据式(8.7), (8.9)和(8.13)计算出来的.)

4．第二谷值

这些势能曲线的另一特点，是在质点间距较远处具有一个第二极小值．如果此谷值低于kT，则将导致一种疏松的且易可逆的絮凝过程．对于较小的质点($a<10^{-8}$m)，在势能峰值高度足以防止向第一谷值聚沉的情况下，其第二谷值始终不会低到发生絮凝现象．如果质点较大，则在第二谷值处可以产生

显著的絮凝现象。

一些含有大小不等的质点的胶体体系，如氧化铁与烟草花叶病毒溶胶，显示出可逆的相分离——当溶胶足够浓而电解质浓度又太低，不足以在第一谷值处形成聚沉时。其中的一个相为稀释的各向同性溶胶，而另一个相为较浓的双折射溶胶。双折射相中的质点，如平行的棒或片，整齐地排列着，间距约为10～100nm（取决于溶胶的pH值与离子强度）。

第二谷值的絮凝现象，被认为对某些乳状液与泡沫的稳定性有重要作用。

三、质点间相互作用的测量

由于胶体的稳定性在理论与实际上的重要性，使人们在实验上付出了很多努力，以求测量相邻的宏观物体间的双电层与范德华的相互作用。这些方法都牵涉到用一个外加的力来平衡被测的力。

1. 双电层的相互作用

奥特威尔（Ottewill，1976）等[124],[223]曾经采用一种压缩法来测量钠蒙脱石的片状质点间的双电层排斥力。这种体系特别适宜用此法来进行研究，因为质点非常薄（约1nm），以致范德华力变得无关紧要，而且表面的粗糙度也不会成为问题。分散体系被置于半透过滤膜与不透弹性膜之间，外加水压，借所加压力与质点体积浓度（也就是质点间距）的函数关系来进行测定。

罗勃茨（Roberts）和太保尔（Tabor）[124]用另一种方法测量了被表面活性剂溶液隔开的，半透明橡皮球与平板玻璃表面间的双电层斥力。当两个表面逐渐接近时，由双电层斥力所引起的橡皮表面的变形可以用干涉仪检测出来。

这些实测的结果与双电层理论所预料的基本相符，当质点

间距大于 $1/\kappa$ 时尤其如此。

2．范德华相互作用

有些研究者曾经直接测量过宏观物体之间的引力。首先有杰略金与阿布里柯梭娃（Abricossova）（见参考文献［125］）用一种灵敏的电子反馈天平来测量抛光的石英平面-凸面体系的引力，体系中所有残留的电荷均已事先去除，测量的范围包括相当大的距离。如果考虑到延迟作用，则所测得的引力与理论预测值十分相符。

近来也有人对不延迟范围进行过测量，最有名的是太保尔等[126],[225],[226] 关于粘附在两个交叉玻璃筒上的云母解理层片之间的引力的测量。他们除提供了范德华引力与距离关系的成功的试验方法之外，并对单分子层吸附的影响也进行了研究，再次得出了与理论基本相符的结果。

3．质点的附着[123]

胶体质点附着于固体基质上的现象，在理论上和技术上都有十分重要的意义（例如粉末的气力输送、印刷、过滤、洗涤、大气污染等）。一般来说，本章所讨论的质点之间的相互作用，也适用于质点与固态基质之间的相互作用。已经有许多方法，如离心法、振动法等，可以直接测定质点从固体表面脱离所需的力。

四、临界聚沉浓度的测定与预计

虽然由稳定态向聚沉态转变的过程基本上是一个渐变的过程，但这个过程发生在相当小的电解质浓度范围内，所以，我们可以很清楚地判定临界聚沉浓度。临界聚沉浓度的准确值取决于溶胶达到聚沉的标准，这个标准在一系列实验中必须一致。

常用来测量聚沉浓度的方法是准备一系列（六个左右）的小试管，每支试管内均盛有等量的溶胶。在不断地搅拌下，向

每支试管加入体积相等但浓度不同的电解质，其中包括可引起聚沉的浓度。静置几分钟后，观察引起聚沉的大致浓度。然后，缩小电解质浓度的相差范围，再如上制备一系列溶胶试管，静置一段时间（例如2h）后，搅拌溶胶（以破坏质点间较弱的结合键，并使小质点与大质点接触，这样可使稳定溶胶与聚沉溶胶之间的差别更为明显）。再静置一段时间（例如30min）后，检查聚沉的迹象。在溶胶外观上产生可见变化所需的最低电解质浓度，就称为临界聚沉浓度。

设用图 8-2 中 $V(2)$ 的势能曲线来代表溶胶由稳定态转入第一谷值时的聚沉态，则可导出一个惰性电解质的临界聚沉浓度的表达式。对于这类曲线，当 $V=0$ 和 $dV/dH=0$ 时，H 的值均相同。若 V_R 和 V_A 分别由式(8.7)和(8.10)表示，则

$$V=V_R+V_A=\frac{32\pi\epsilon ak^2T^2\gamma^2}{e^2z^2}\exp(-\kappa H)-\frac{Aa}{12H}=0$$

以及

$$\frac{dV}{dH}=\frac{dV_R}{dH}+\frac{dV_A}{dH}=-\kappa V_R-\frac{V_A}{H}=0$$

其中 $\kappa H=1$。因此

$$\frac{32\pi\epsilon ak^2T^2\gamma^2}{e^2z^2}\exp(-1)-\frac{Aa\kappa}{12}=0$$

得出

$$\kappa_{聚沉}=\frac{443.8\epsilon k^2T^2\gamma^2}{Ae^2z^2}$$

以 $\left(\frac{2e^2N_Acz^2}{\epsilon kT}\right)^{1/2}$ 代 κ（式(7.6)），得到

$$\text{c.c.c.}=\frac{9.85\times10^4\epsilon^3k^5T^5\gamma^4}{N_Ae^6A^2z^6} \qquad (8.14)$$

对于一个水的分散体系(25℃)来说，式(8.14)有

$$\text{c.c.c.} = \frac{3.84 \times 10^{-39} \gamma^4}{(A/J)^2 z^6} \text{mol dm}^{-3} \qquad (8.15)$$

上述公式形成了杰略金-兰道-伏维-奥伏毕克(D. L. V.O.)理论的若干特点：

(1) 由于在高电势时 γ 的极限为 1，在低电势时为 $ze\psi_d/4kT$，因此可以预计，临界聚沉浓度的值在高电势时与 $1/z^6$ 成正比，在低电势时与 ψ_d^4/z^2 成正比（见图8-5）。对于典型的水溶胶，ψ_d 将有一个这方面的中间值。取 75mV 作为 ψ_d 的典型值（见图 7-4），可以预计，当 $z=1,2$ 和 3 时，所给定的惰性电解质的临界浓度的比例为 100:6.7:0.8，与 c.c.c. 的实验值大致相符。表8-1列举了这种实例。然而，实验值表明，c.c.c. 值依赖于 z 的程度似乎要比预计的大得多，这可能是在斯特恩层中，反离子选择性吸附随 z 的增加而增加的一种表现。

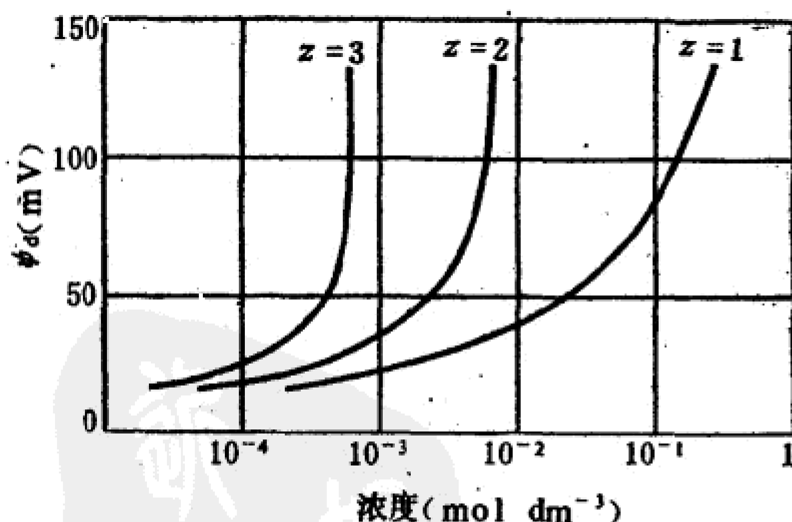


图8-5　按式(8.15) c.c.c. 对 ψ_d 的作图结果

（反离子电荷数为1，2和3时，取$A=10^{-19}$J. 在每一曲线的左上边，溶胶是稳定态；而在右下边，溶胶是聚沉态.）

(2) 对于水溶胶(25℃)，在 $z=1$ 时，某一典型的c.c.c. 实验值为 0.1mol dm^{-3}，再次取 $\psi_d=75$mV，计算所得有效哈马

克常数A为8×10^{-20}J。这与根据伦敦-范德华力的理论所预计的A值在同一个数量级（见表8-3）。

（3）给定物质的球形质点的c.c.c.值应与ϵ^3成正比，而与质点的大小无关。

“临界聚沉浓度”一词的定义，不论是(*a*)实验测量中所采用的，或(*b*)式(8.14)所给出的，都是人为的，因此，两者之间无疑会有微小的差异。从这个观点来看（还要加上不可避免的因离子选择性吸附与选择性溶解而带来的复杂性），c.c.c.的测量结果，只能看作是对D.L.V.O.理论在最广泛意义上的一种有效的支持。若要对稳定理论作出更详尽的试验，最好能研究一下聚沉动力学。

五、聚沉动力学

憎液分散体系在热力学上从来就是不稳定的，但只显示出一定程度的不稳定性。从实用的观点来看，“稳定”一词常常被不严格地用来描述一个聚沉速度慢的分散体系，此处所谓的慢是相对于所要求的“贮藏寿命”而言。

溶胶的聚沉速度取决于质点互相碰撞的频率，也取决于它们的热能足够克服斥力能垒的几率。

质点聚集的速度为

$$-\frac{dn}{dt}=k_2n^2$$

式中，n为在时间t的瞬间单位体积中质点的数量，k_2为二级速度常数。

积分，并设在$t=0$时，$n=n_0$，得出

$$\frac{1}{n}-\frac{1}{n_0}=k_2t \tag{8.16}$$

在聚沉过程中，k_2通常是减小的，有时在溶胶仅发生部分

聚沉的情况下也会达到平衡状态。这可能是由于斥力能垒的高度随着质点大小的增加而增加的缘故。在检验稳定性理论的实验中，通常限于用中度稀释的溶胶来测量聚沉早期的情况（此时聚集的机理最为明显）。

在聚沉早期的质点浓度可以用目测计数法直接测定，也可以从浊度的测量中间接测定（用分光光度计或光散射法）[26],[127],[227]。必要时，我们可以在试样中加入少量明胶之类的稳定剂，使溶胶在接受检测之前停止聚沉。聚沉的速度常数 k^2 由 $1/n$ 与 t 的关系曲线的斜率得出。

在大多数关于胶体稳定性的研究中，聚沉速度应尽可能在无搅动的情况下测定，此时只有布朗运动才会引起质点的相互碰撞。在搅动下的质点聚沉，对工业技术的发展也有重要意义。搅动使质点的流量成倍地增加，这个倍数与胶体质点直径的三次方有关。当质点很大时，如乳状液中的质点，其搅动的聚集速度是无搅动的聚集速度的 10^4 倍；但当质点的大小接近于胶体尺寸范围的下限时，则搅动对聚集速度的影响就很小了。

加入过量的电解质可以使聚沉的能垒减小到零，因为这时质点间的每一次碰撞都变成持久的接触。斯莫鲁霍夫斯基[127]提出了一种（受扩散速度控制的）快速聚沉理论。对于含有球形质点的单分散溶胶

$$n = \frac{n_0}{(1 + 8\pi D a n_0 t)} \tag{8.17}$$

式中，a 为质点的有效半径，D 为扩散系数。将 $D = kT/6\pi\eta a$（式(2.6)）代入上式，且合并式(8.16)与(8.17)，得到

$$k_2^0 = \frac{4kT}{3\eta} \tag{8.18}$$

式中，k_2^0 为受扩散控制的聚沉速度常数。

对于室温下的水溶胶，从上述公式中计算出来的 $t_{1/2}$（即由于聚沉使质点数减半所需的时间）在 $10^{11}/n_0$s 左右，其中n_0的单位为每 cm³ 中的质点数。在典型的水溶胶中，每 cm³ 中的质点数约为 $10^{10}\sim10^{11}$，因此，$t_{1/2}$ 大约是几秒钟左右。

事实上，所谓快速聚沉并非如此简单，因为两个质点互相靠近的最后阶段受到两方面的影响：(*a*) 由于液体从质点间很窄的缝隙中流出相当困难，故质点相互靠近的速度减慢；(*b*) 由于质点间存在着范德华引力，故速度加快。里希顿贝尔特 (Lichtenbelt) 等[226] 曾用停流法测定快速聚沉的速度，并且发现，这些速度大约是式(8.18)预计值的一半左右。

当有斥力能垒存在时，仅有一部分 ($1/W$) 质点碰撞能构成持久接触。W被称为稳定比——即

$$W=\frac{k_2^0}{k_2} \tag{8.19}$$

富克斯 (Fuchs)[187] 导出了稳定比与相互作用能之间关系的理论表达式

$$W=2a\int_{2a}^{\infty}\frac{\exp(V/kT)}{R^2}dR \tag{8.20}$$

当 A 和 ψ_d 为已知时，我们可以用数值解法得出上式中W与电解质浓度的关系式。图 8-6 表示了对于 1-1 型和 2-2 型电解质的计算结果。当 ψ_d 为常数时，实际上在整个慢絮凝区域中，可以认为 $\log W$ 与 $\log c$ 呈线性关系。

另一种处理方法（更方便一些，但近似程度更差一些）是瑞林克和奥伏毕克[219] 法，此法将式(8.20)的近似形式

$$W\approx\frac{1}{2\kappa a}\exp\left(\frac{V_{max}}{kT}\right)$$

与式(8.7)及(8.10)相结合，导出了一个理论式，该式也能表

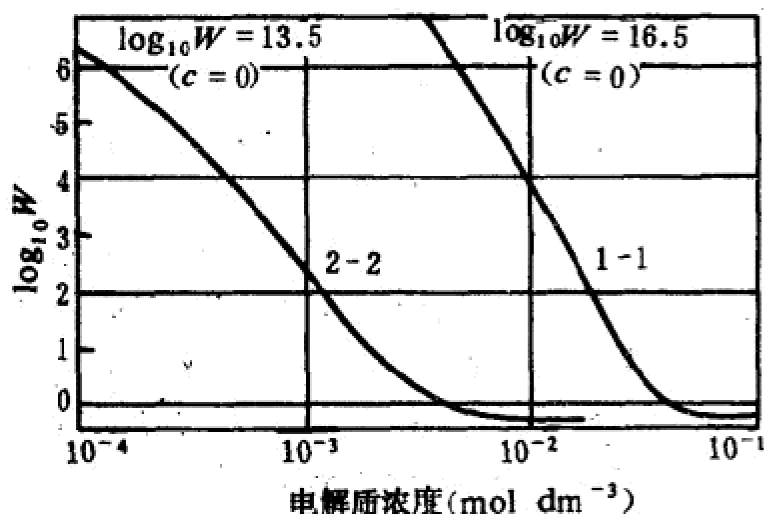


图8-6　按式(8.20)*稳定比对电解质浓度的作图结果

(其中$a=10^{-8}$m，$A=2\times10^{-19}$J，$\psi_d=76.8$mV$=3kT/e$. 由于范德华引力，使聚沉速度加快. 故当电解质浓度很高时，$W<1$. 未考虑质点间隙变窄，流动受阻的影响.)

示出当ψ_d为常数时，$\log W$与$\log c$的线性关系. 若质点半径的单位以m表示时(25℃)，可得出

$$\log W = \text{常数} - 2.06\times10^{9}\left(\frac{a\gamma^2}{z^2}\right)\log c \qquad (8.21)$$

以图8-6中所选择的$a=10^{-8}$m和$\psi_d=3kT/e$为例，根据上述近似式求得，对于1-1型电解质，$d\log W/d\log c=9$；对于2-2型电解质，则此值等于4.8. 而根据式(8.20)更精确地计算出来的该斜率分别为7和4.5[112].

对于有些溶胶[112],[219],[227],[229]，人们已经测定了聚沉速度与电解质浓度的函数关系，在慢聚沉区域中，预计的$\log W$与$\log c$的线性关系似乎已被较好地肯定了. 虽然$d\log W/d\log c$的测定值显得有些变化，但与理论上的斜率相比，还是处于同一

*原文误为式(8.2)，已改正——译者注.

数量级的。

图 8-7 显示出了一些有趣的结果，这是非尔荷斯特(Fairhurst) 和史密斯[229] 在研究不同 pH 值的碘化银水溶胶的聚沉现象时获得的。当 pH 值降低(同时电势 ψ_0 的负值加大)时，如所预计的那样，斜率 $d\log W/d\log c$ 和 c.c.c.(即相当于人为选定的低W值下的聚沉浓度）都增加，直到 pH 值差不多达到 6 为止。然而，当 pH 值降低到 6 以下时，$d\log W/d\log c$ 和 c.c.c.值都开始降低。这种异常现象（以及相应的ζ 电势曲线中的峰值——图 7-4）可能是由于 §7-1 中所叙及的电荷效应的不连续性造成的。

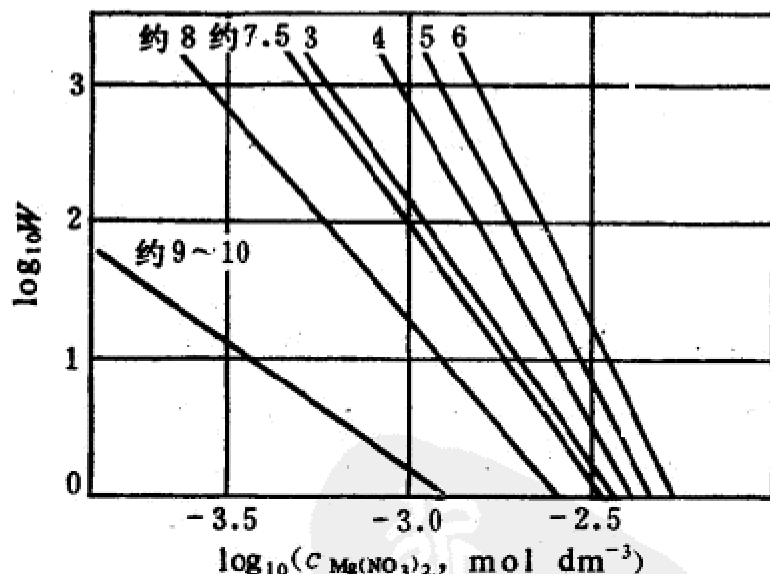


图8-7 用硝酸镁聚沉碘化银溶胶所获得的 $\log W$ 与 $\log c$ 的关系曲线（在不同 pH 值时）

在质点大小上，实验数据通常与式(8.21)的理论预计值不相符合[112],[219],[227]。例如，奥特威尔和肖[227] 发现，在一些聚苯乙烯乳胶单分散体系中，当质点半径在 30～200nm 这样大的范围内变化时，它们的 $d\log W/d\log c$ 值却没有什么规律性的变

化。这一问题还有待解决。

六、胶溶作用

胶溶是通过改变分散介质的成分（几乎不搅动）而达到分散目的的过程。胶溶的方法包括添加多价同离子（例如将多磷酸盐离子加入到负电荷聚沉的分散体系中），添加表面活性剂，稀释分散介质以及透析等。在每一种情况下，V_R都得到改进，以创造一个势能峰值（参看图 8-2～8-4）作为阻挡重新聚沉的屏障。

单纯考虑憎液溶胶的相互作用能曲线，不能指望发生胶溶现象，因为任何聚沉的能垒都将在另一方面引起更大的胶溶的能垒。然而，憎液溶胶的胶溶还是可能发生的，尤其是从聚沉过渡到胶溶之间的时间很短时。

这种现象可能有几种解释[116]：

(1) 无论是质点表面的选择性吸附（特别是溶解），还是质点间狭缝中分散介质流动的困难，都会影响质点靠近到相当于第一谷值处的狭小距离。

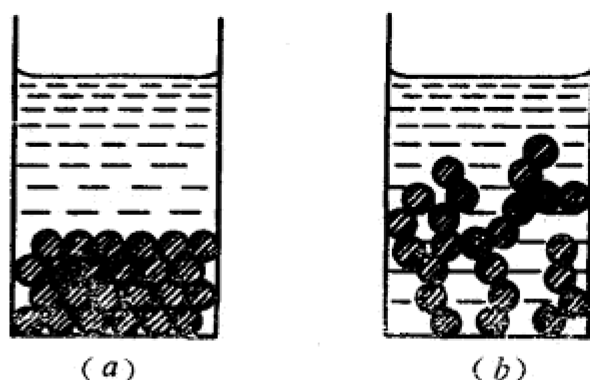
(2) 当质点互相靠近或互相离开时，由于调整势能与电荷之间在时间上的滞后作用，聚沉现象与胶溶现象将分别发生在势能低于和高于平衡势能之处。

七、沉降体积和胶凝作用

由于分散质点与分散介质的密度通常不太一致，质点因重力作用而倾向于沉降到底部或浮积在表面。沉降速度在 10^{-8} $m\ s^{-1}$ 以下时，沉降倾向常被扩散与对流所抵消。当然，聚集作用将加强沉降倾向。

当沉降已经发生时，沉降的最终体积将取决于聚集的程度。较大的胶溶性质点有效地堆集，形成稠密的沉淀而难于再行分散；而聚集的质点容易“桥联”，形成松散的沉淀而易于

分散（如果质点间的结合不是太强的话）（见图8-8）。在极端的情况下，沉降体积可等于整个体积，并导致一种矛盾现象，即小量的聚集剂可产生沉降而大量的反而不能。轻微的搅拌通常能减少沉降体积。



（a）　　（b）

图8-8

(a)胶溶性质点的沉降体积；　（b）聚集性质点的沉降体积

当质点聚集成连续的网状结构时，它们扩展到整个的有效体积中，固定了分散介质，这样形成的半固态体系称为胶凝。胶凝的刚性取决于这种连续结构中质点间联结的强度与数量。

质点的聚集与沉降体积在很多情况下具有重要的意义，现举例说明如下：

(1) 农业土壤。农业土壤需要保持聚集状态以获得较好的通气性与排水性，因而通常用聚沉剂，如钙盐类（石灰或石膏），或有机聚合电解质（即所谓"土壤调节剂"）进行处理。土壤被胶溶的一个极端例子就是被海水淹没过的农田。土壤中天然粘土矿物质中的钙离子与海水中的钠离子发生了交换。随后，雨水使钠离子从土壤中漂走，造成胶溶现象，土壤结成硬块，不适宜植物的生长。反之，原先被海水淹没过的水库，则可以减少渗漏现象。

(2) 油井钻探。钻探油井时，常用一种钻探泥浆（通常是膨润土悬浮液）作为(*a*)冷却剂，(*b*)使钻屑脱离钻孔，(*c*)形成不透水的过滤层，以封堵钻孔的周围。如果钻探泥浆是胶溶化的，则这种操作的抽吸和封堵作用都很有效。但是，泥浆也需要一定的刚度，以减少钻屑的沉积，当运行中断时尤其如此。这两种相反的要求，可通过使钻探泥浆保持一种部分聚沉的触变状态（见§9-3）而得以兼顾。如果泥浆较坚硬，我们可添加少量的多磷酸盐之类的胶溶剂，以促使其部分地再分散。当粘土质点与水介质接触时，它的层片表面上常带负电，边缘上常带正电，通过“边缘至表面”的聚集机理，很容易形成一种凝胶结构，即使对于浓度偏低的粘土也是一样[19]。多磷酸盐的主要作用在于使粘土质点边缘的正电荷发生逆转。由于边缘的面积不大，使得这种方法有经济上的价值。

(3) 涂料。涂料中的质点通常很大且容易沉淀，即使已经胶溶化的涂料也是如此。因此，我们要求涂料质点应团粒化到一定程度，以便于再分散。

在另外一些情况下，质点聚集也有很重要的意义。例如，河流出口处胶状泥浆的沉淀（由于海水中的含盐量超过了临界聚沉浓度所引起的），土壤（例如山边土地）的保持，房屋与道路的基础，过滤时多孔性结构的保持，矿物的加工[120]，污水的处理以及水的净化。

§8-2 含亲液物质的体系

一、聚合物溶液

高分子溶液常因双电层作用与溶剂化作用相结合而变得稳定。在发生沉析前，这两种作用都被大大削弱。例如，明胶对

水有较强的亲和力而容易溶解（除非电解质浓度过高），即使在其等电点 pH 时（这时，双电层的相互作用消失），也是如此。而酪素的亲水性较微弱，故当接近等电点 pH 时，它将从水中沉析出来。

由于对水的亲合性，亲水胶体不受少量电解质添加剂的影响，即不象憎水溶胶那样发生絮凝现象；但当电解质浓度很高时，也会发生沉析（盐析）。所添加的电解质离子使亲水胶体的脱水作用与胶体的水化作用互相争夺水分。因此，电解质的“盐析作用”取决于其离子的水化倾向。于是，阳离子与阴离子可按下述感胶离子顺序排列，其盐析功效大体上依次递减：

$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Rb^{+} > Cs^{+}$

以及　　柠檬酸根 $^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^{-} > NO_3^{-} > I^{-} > CNS^{-}$

硫酸铵的溶解度很高，常用来沉析水溶液中的蛋白质。

在亲液胶体中加入非电解质，例如在明胶的水溶液中添加丙酮或酒精，在橡胶的苯溶液中添加石油醚，也可以形成去溶剂化作用（若双电层的相互作用足够小，还可形成沉淀）。

二、含有稳定剂的分散体系[129]

把可溶性亲液物质加入憎液溶胶中，它能吸附于质点表面，使稳定性增强。这种吸附物质有时又称为“保护剂”。稳定作用的机理一般是很复杂的，可能包括下列一些因素。

1. 对双电层相互作用的影响

如果稳定剂是离子化的，且其电荷符号与质点电荷符号相同（例如阴离子表面活性剂吸附在负电荷质点上），这样就会使双电层的斥力增加。所吸附的稳定剂（即使是非离子型的）将使斯特恩面从质点表面上移开，从而影响静电的相互作用，这就增加了双电层斥力的作用范围，也就是提高了质点的稳定性。

2. 对范德华相互作用的影响

稳定剂的吸附层可以使哈马克常数显著降低，因此削弱了质点间的范德华引力。佛尔德（Vold）[230]和维因森（Vincent）[231]等曾经根据哈马克对色散力的微观论述，研究过这一影响。

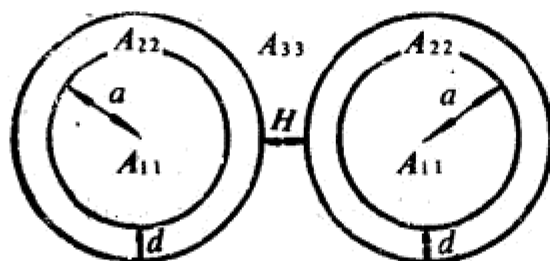


图8-9

对于图 8-9 所描述的相互作用可由下式表示

$$-12V_A = F_{11}(A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 + F_{22}(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2$$
$$+ 2F_{12}(A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2})$$

式中

$$F = \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2\ln\left(\frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y}\right)$$

x和y的定义如下

$$\text{对于}\begin{cases} F_{11}, x = (H + 2d)/2a, \quad y = 1; \\ F_{22}, x = H/2(a + d), \quad y = 1; \\ F_{12}, x = (H + d)/(2a + d), y = (a + d)/a \end{cases} \tag{8.22}$$

对于这种“佛尔德效应”，兰贝因(Langbein)[232]曾经根据里伏西伏茨对色散力的宏观处理，导出过相应的表达式。

3. 空间稳定作用

很多“被保护的”胶体分散体系的稳定性问题，不能够仅仅用双电层斥力和范德华引力来解释，我们还须研究其他的机

理．“空间稳定化”名词是用来（不很确切地）概括被吸附的高分子的几种可能的稳定机理的．它包括如下内容：

(1) 当质点相遇时，在接触点可能发生稳定剂的脱附现象．因为吸附是一个自发过程，$\Delta G_{吸附}$为负值，而$\Delta G_{脱附}$为正值．脱附时的正自由能相当于质点-质点之间的斥力，故增加了稳定性．但对聚合物而言，吸附与脱附过程比质点互相碰撞的时间要慢一些[116]，在这种情况下，似乎不能达到“第一谷值”的聚沉条件．

(2) 当质点碰撞时，吸附层可能被压缩但不致于互相穿透．这种“凹陷”机理将减少可供被吸附的聚合物分子的有效面积，因此，将发生熵的降低和自由能的增加，而弹性效应则将增加其稳定性．不过，在实际应用中，这种机理似乎不太重要．

(3) 质点间的吸附层可能互相渗透，而造成聚合物链段浓度的局部增加．根据渗透机理，质点之间也许相斥，也许相吸，这取决于聚合物-聚合物以及聚合物-分散介质之间的相互作用的平衡情况．这时将发生焓与熵的变化．如果互相渗透发生到一个明显的程度，则弹性斥力也将产生作用．

空间稳定剂通常是大的共聚物分子（例如聚环氧乙烷表面活性剂），其憎液部分（停靠基团）紧紧地附着在质点表面，而亲液链则自由地飘动在分散介质中．其稳定条件与前面各节中列举的关于聚合物溶解的条件相似．若分散介质对于所吸附的聚合物的亲液部分是一个良溶剂，那就不利于聚合链的相互渗透，而导致质点间的相互排斥；相反，若分散介质是一个劣溶剂，则有利于聚合链的相互渗透，而导致质点间的相互吸引．在后一种情况下，聚合链的相互渗透将直到引起弹性斥力，阻止进一步渗透为止．

聚合链的相互渗透所发生的自由能改变受到一些因素，例如温度、压力与溶剂浓度的影响。自由能变化等于零的点被称为 θ(theta) 点，这种溶剂被称为 θ 溶剂。更确切地说，θ 点的定义为聚合链第二维里(Virial)系数等于零的点，这可用光散射法或渗透计测定。

聚合链相互渗透的 ΔG 为正值时，将导致空间的稳定化。ΔG 的值由相应的焓变与熵变依公式 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 而定。因此，当 ΔH 为正值与 ΔS 为负值时，都可能导致稳定化。ΔH 的正值是反映聚合链相互渗透时，被束缚的溶剂从聚合链中释放；而 ΔS 的负值则是反映聚合链相互渗透时，构型自由度的丧失。如果在 ΔH 为正值的同时，ΔS 为负值，则分散体系在任何温度下都是空间稳定的；如果 ΔH 和 ΔS 都为正值，则分散体系在加热到 θ 温度以上时发生絮凝(焓稳定)；如果 ΔH 和 ΔS 都为负值，则分散液将在冷到 θ 温度以下时发生絮凝(熵稳定)。

对于水介质和非水介质，人们都观察到了这些效应，并在絮

表8-4　空间稳定分散体系的类别和临界絮凝温度(c.f.t.)与θ温度的对比[131]

稳定剂	$M_r/10^3$	分散介质	类别	c.f.t./K	θ/K
聚环氧乙烯	10 96 1000	0.39moldm^{-3} $MgSO_4$(aq.)	焓	318±2 316±2 317±2	315±3
聚丙烯酸	9.8 51.9 89.7	0.2mol dm^{-3} HCl(aq.)	熵	287±2 283±2 281±1	287±5
聚异丁烯	23 150	2-甲基丁烷	焓	325±1 325±1	325±2

凝点与θ温度之间建立起良好的关系[130],[131]。由稳定到不稳的转变通常发生在极窄的温度范围内(1或 2K)。在水介质中，焓稳定较普遍；在非水介质中，则熵稳定较多见。由于弹性效应的缘故，第一谷值处的聚沉不会发生（而憎液溶胶则可能），且当回复到比θ溶剂更好的情况时，很容易发生再分散现象。

大约在70年代就已经推出过一些关于空间稳定的定量理论[131],[233]~[235]。

空间稳定质点之间的力曾用一种压缩池（见§8-1)[236]测定过，并表现出（如上述讨论中所期望的那样）是一种短程力，其作用范围约相当于亲液链外围长度的两倍。对于空间稳定体系，其总的相互作用能可表示为

$$V = V_R + V_A + V_S \tag{8.23}$$

图8-10是相互作用能示意图。因空间的相互作用，故进入第一谷值实际上是不可能的。

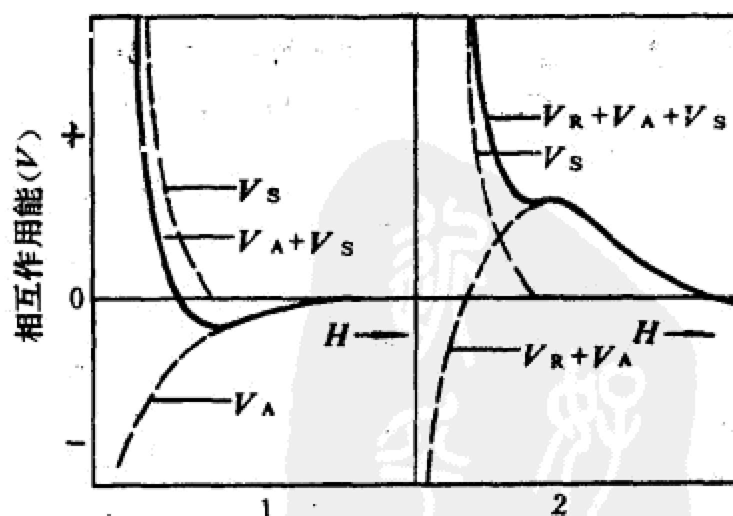


图8-10　空间稳定的质点相互作用能示意图

1—无双电层斥力（$V=V_A+V_S$）；

2—有双电层斥力（$V=V_R+V_A+V_S$）

三、敏化作用

有时，为了使胶体分散体系对聚集更为敏感，可加入少量的物质，这些物质本来在大量加入时是一种稳定剂．产生这种现象的原因如下：

(1) 如果溶胶质点与添加剂的荷电相反，则当添加剂的浓度足够使质点电荷中和时，便会发生敏化现象，而当浓度很高时，则会产生稳定效应，这是因为电荷的逆转导致了空间效应的增加．

(2) 低浓度的表面活性添加剂将在溶胶质点上形成初步的吸附层，以其憎液部分朝外，因而使溶胶敏化．当浓度较高时，第二层位向相反的吸附层就发生了保护作用[287]．

(3) 长链添加剂，如明胶之类，有时通过桥联作用形成相当松散的絮凝．在桥联机理中，分子用其部分长度吸附在两个或更多的质点上[129],[234],[239]．这种絮凝通常发生在一个狭小的添加剂浓度范围内；当浓度很高时，则起了一种保护作用，因为只有在可能进一步吸附添加剂的情况下，通过质点碰撞才能发生桥联作用．

亲水质点在油介质中的分散体系可以用微量的水来絮凝，因为水在质点之间形成了互相联结的薄膜[132]．

第九章 流变学

§9-1 引 言

流变学是研究物质变形与流动的科学，它对于阐明胶体体系的某些性质有很大的帮助．它是一个庞大的且正在发展的重要学科——在许多工业部门，诸如橡胶、塑料、食品、油漆及纺织品工业，有关产品的适用性在很大程度上是根据其机械性能来衡量的[133]．在生物和医学（尤其是血液学）方面，流变性质也是非常重要的[134]．

最简单的流变性一方面表现为牛顿粘性流体的性质，另一方面表现为虎克(Hooke)弹性固体的性质.然而大多数物质，特别是具有胶体特性的物质,其机械性能介于这两个极端之间，既有明显的粘性也有明显的弹性，这类物质称为粘弹性物质．

研究流变学一般通过两个途径，其一是建立描述流变现象的数学表达式，而不过多地涉及其原因，其二是研究物质的机械性能与其结构细节之间的相互关系．后者是我们以后要讨论的主要方面[135]，这不是一件简单的事情．胶体分散体系的流变性质主要依赖于以下几个因素：

(1) 分散介质的粘滞性．

(2) 质点的浓度．

(3) 质点的大小和形状．

(4) 质点-质点和质点-分散介质间的相互作用．

由于所涉及的问题很复杂，流变学在很多方面仍只能说基本上是一种描述性科学．不过近年来，对于流变性质的理解及

其定量关系的建立已取得了很多进展[136]。

为了方便起见，本章分为三个部分，分别对稀溶液及分散体系的粘度，非牛顿流体，以及半固态体系的粘弹性进行讨论。

§9-2 粘　　度

一、牛顿粘度定律

一种液体的粘度，就是指对该液体不同部分相对运动时的内部阻力的测量。当作相对运动的液体，其两个平行平面之间的单位面积上的剪切应力，与两平面的速度梯度成正比时，则粘度被称为牛顿粘度，即

$$\tau=\eta dv/dx \tag{9.1}$$

式中，η 是粘度系数，η 的量纲是(质量)(长度)$^{-1}$(时间)$^{-1}$。

对于大多数纯液体、多数溶液和分散体系来说，如果是流线型流动(即层流)，则 η 在给定温度和压力下是个已确定的量，它不依赖于 τ 和 dv/dx。其他一些溶液和分散体系，特别是浓的体系和(或)质点不对称体系，它们与牛顿流体的偏差就比较显著。非牛顿流体发生的主要原因，是整个体系中某种结构的形成，以及由速度梯度而引起的非对称质点的取向排列。

二、粘度的测定[137]

1．毛细管流动法

最常用的测量粘度的方法，是建立在流体通过毛细管的流动这一现象上的，迫使流体流动所需的压力造成了剪切应力。

两种液体的相对粘度系数可用一个简单的奥斯瓦德粘度计(图9-1)来测量。将足量液体注入粘度计，使两边的液面达到 **B** 和 **C** 的位置，接着用抽吸法使左侧液面上升至 **A** 以上，则右侧液面降至管底，然后去掉抽吸负压，任液面自行下降，并测出左

侧弯月面通过记号 **A** 与 **B** 的时间.

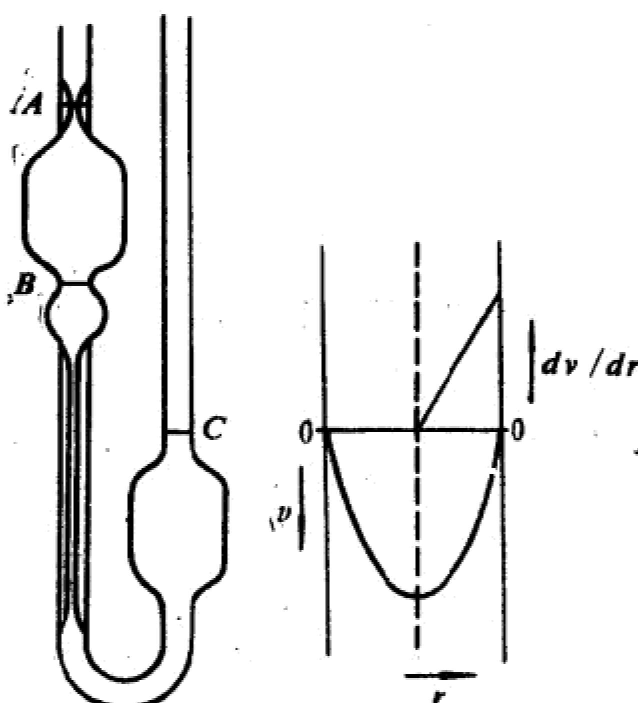
由于在任何瞬间迫使液体流过毛细管的压力与其密度成正比

$$\eta = k\rho t \quad (9.2)$$

式中，k 是粘度计常数，ρ 是液体密度，t 是流动时间.所以，对于两种不同液体

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (9.3)$$

由于粘度与温度之间有显著的关系，故需保持恒温。此外，灰尘和纤维物容易使毛细管堵塞,故必须事先将它们从液体中清除.选择粘度计时，流过的时间在100s以上，否则需要对动能进行修正．最好使液体



9-1图 奥氏粘度计

毛细管法操作简单，结果精确（约0.01～0.1%），但其缺点是，管中心的剪切力最小为零，而器壁上的最大，且这个最大值在测定过程中又不断地降低。这对于不对称质点，在用奥氏粘度计测定其粘度时，可能包含着不同的位向状态，虽然所测得的粘度有重现性，但在理论上是没有多大意义的.

2．转筒法

对于研究非牛顿液体的流动状态，多采用同心圆筒式、锥板式装置.

在此法中，利用在同心圆筒之间剪切所研究液体薄膜的方

法，以使整个样品受到的剪切速率接近均匀。当外圆筒以等速旋转(或振动)时，悬挂在扭力丝下的内筒所受到的剪切应力，就可通过它的偏转程度来测量。也可令外筒固定，内筒旋转(或振动)，而测量马达所受到的阻力。

在距圆筒轴心 r 处(图9-2)

$$\frac{dv}{dr}=2\omega\frac{1/r^2}{1/R_1^2-1/R_2^2}$$

式中，ω 为外圆旋转的角速度，R_1 和 R_2 分别为内筒与外筒的半径。

当 R_1 和 R_2 的差别不大时，则间隙中的剪切速度变化不大，可用旋转速度来控制。则上式可作如下近似处理

$$\frac{dv}{dr}=\frac{\omega R}{d}$$

式中，d 为内外筒间的间隙，R 为两筒的平均半径。

内筒上的粘性阻力是 $k\theta R$，其中 k 为扭力丝的扭转常数，θ 为圆筒的偏转角。这个力作用在 $2\pi Rh$ 的面积上，其中 h 为与圆筒相接触的液体的有效高度。因此

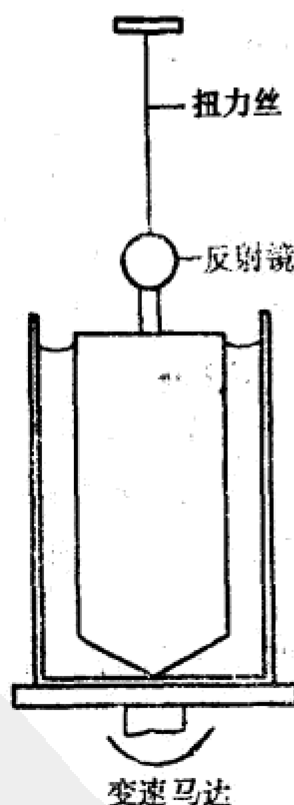


图9-2 同心圆筒式粘度计

$$\eta=\frac{k\theta d}{2\pi h\omega R}\quad 或\eta=\frac{k\theta}{\omega h}\tag{9.4}$$

式中，K 为仪器常数(通常用已知粘度的液体来校准)。

在实际工作中，我们常需要进行端部校正。如果内筒的端

部为一个合适的圆锥形，则粘度计底部液体与两筒间液体以相同的速度被剪切，这样，我们可以利用给定高度的液体来校准仪器，且将末端效应包含在内．另一种方法是将液体填充到不同高度，进行两次测量来消除末端效应．对于中等粘度的液体，可将水银置于粘度计的底部并与内筒的底端相接触．

锥板装置(图9-3)可使整个样品中的速度梯度保持为常数，故特别适用于高粘度物质的研究．威逊堡(Weissenberg)曾经推出一种极为通用的锥板流变计，称为流变测向计，它可同时测量旋转中或振动中的切线力与法线力（即将锥体推举向上的力，见§9-4）．

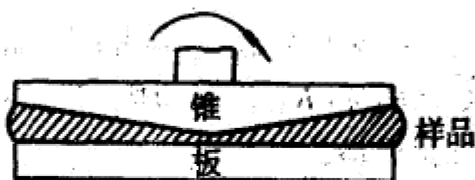


图9-3 锥板法

三、稀胶体溶液与分散体系的粘度

1．粘度的作用

当胶体质点分散在液体中时，则液体的流动受到干扰，其粘度比纯液体高．胶体分散体系的粘度（特别是稀分散体系的粘度）与分散质点的特性之间的关系已成为实验与理论研究的主要课题，就此而言，粘度的增量比粘度的绝对值显得更为重要．现对一些有关的参数定义如下：

η_0 = 纯溶剂或纯分散介质的粘度

η = 溶液或分散体系的粘度

$\eta_r = \eta/\eta_0$ = 相对粘度(或粘度比)

$\eta_s = \eta_r - 1$ = 增比粘度(或粘度比增量)

η_s/c = 对比粘度(或粘数)

$$[\eta] = \lim_{c\to 0}(\eta_s/c) = \lim_{c\to 0}\left(\frac{1}{c}\ln\eta_r\right) = \text{特性粘度(或极限粘数)}$$

从上面的定义可知，对比粘度与特性粘度的单位为浓度的倒数。当我们考虑到质点的形状与溶剂化时，浓度通常用质点的体积分数 ϕ（即质点的体积与总体积之比）来表示，于是，相应的对比粘度与特性粘度都是无量纲的数。

2．球形质点的粘度

爱因斯坦(1906)[30]曾就相同的、无相互作用的刚体球形质点分散于液体介质中的流线干扰问题，进行过流体动力学计算（其基本假设与斯托克的相类似，见§2-1），得出下式

$$\eta = \eta_0(1 + k\phi)^*$$

式中，k 为常数，等于2.5——即

$$\eta_s = 2.5\phi \text{或} [\eta]_\phi = 2.5 \tag{9.5}$$

因此，这些质点对分散体系粘度的影响，仅取决于其所占的总体积，而与质点的大小无关。

爱因斯坦方程式的有效性曾被分散质点为玻璃球、某些孢子和真菌．聚苯乙烯等的一些稀分散体系（ϕ 约小于0.02）的实验所证实。在这些体系中，必须有足够的电解质，以消除电荷效应[138]。

对于非刚性球悬浮体（例如乳状液），流线可能部分地穿透悬浮质点，使爱因斯坦方程式中的 k 小于2.5。

对于中等浓度的分散体系，爱因斯坦方程式不能适用的主要原因，是质点周围流线紊乱区域的相互重迭。为了适应这一情况[138],[240]，提出了一些方程式，它们大多具有 $\eta = \eta_0(1 + a\phi + b\phi^2 + \cdots)$ 的形式，其中最著名的是顾茨（Guth）和西姆哈（Simha）方程式[241]。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 + \cdots)$$

此式是从理论推导出来的。实际上，b 值通常在5～8之间。

---

*ϕ 为质点所占的体积分数，即[η]的定义式中的 c——译者注。

3. 溶剂化作用与不对称性

粘度方程中的体积分数ϕ必须包括溶剂中与质点一起运动的部分。因此，特性粘度应正比于溶剂化因子(即分散相中溶剂化与未溶剂化体积之比)。溶剂化因子通常随质点体积的减小而增大。

质点的不对称性对粘度的影响很大，有人曾提出过一些复杂的方程式，来表达特性粘度(通常外推到速度梯度为零之处，以消除位向的影响)与轴比之间的关系(对于棒型、椭球型与柔性链等)[139]。对于随机取向的刚性的伸长形的质点，固有粘度大约与轴比的平方成正比。

不对称性与溶剂化都可使特性粘度增加。考虑到它在蛋白质中的应用，翁克莱[20]曾对具有不同程度的不对称性和水化作用的椭球旋转体的特性粘度进行过一些计算(图9-4，参考图2-1)。

四、电粘效应[140]

当含有带电质点的分散相受到剪切时，需要外加能量来克服质点周围双电层中的离子和质点表面电荷之间的相互作用，这样就导致了粘度的增加。

对带电的柔性链，除上述影响外(这种影响常常是小的)，双电层的特性也影响链的具体形状。在离子强度较低的情况下，柔性链各部分之间的双电层斥力作用范围极大，故倾向于使链成为伸长形。然而，在离子强度较高的情况下，双电层区相互作用的范围很小，这时，分子可以成为卷曲形。因此，粘度随离子强度的增加而降低，故常用其作为一种标定离子强度的方法。

五、用粘度测量法求聚合物的相对分子量

粘度测量法通常不能用来区别大小不同但形状和溶剂化程

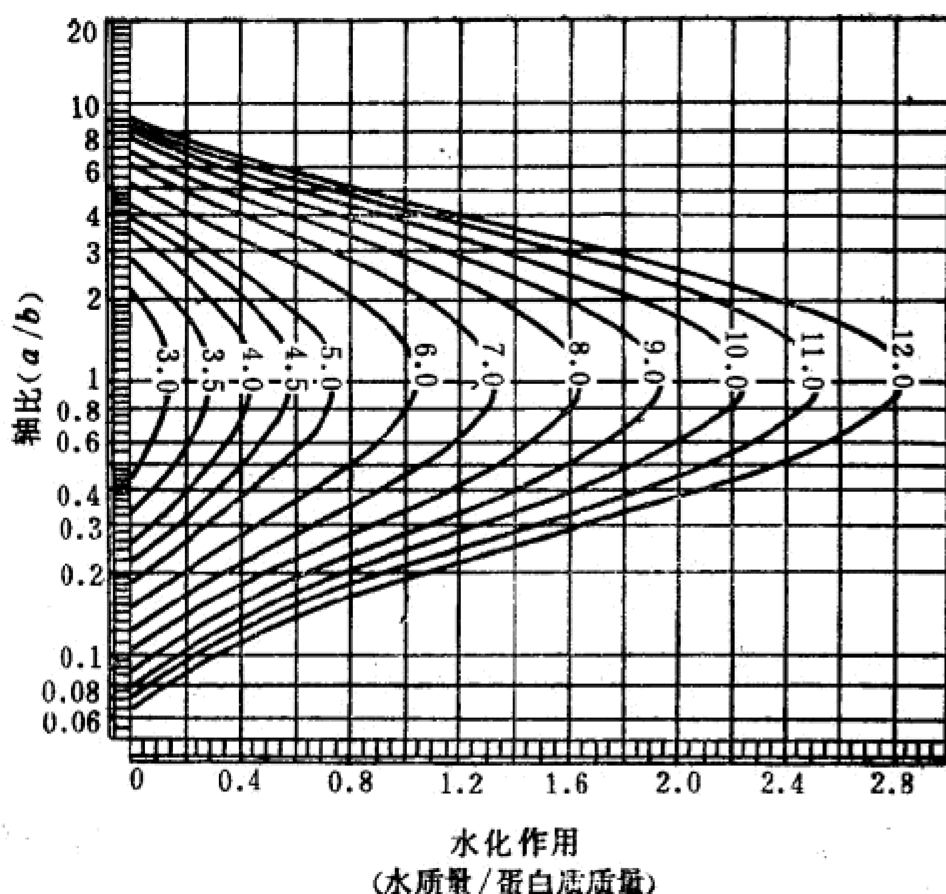


图9-4 不同特性粘度下的轴比与水化作用的关系
（等值线上的数字为$[\eta]_{\phi}$之值）

度相同的质点。然而，如果形状或溶剂化程度随质点的大小不同而改变，则粘度测量法就可用来测定质点的大小。

若溶液中的聚合物分子是作为一个无规线团存在，则它的末端距的平均值与其延伸链长度的平方根（见§2-2），也就是与$M_r^{0.5}$成比例，M_r是相对分子量。因此，聚合物分子的平均溶剂化体积与$M_r^{1.5}$成比例。又因溶剂化体积与M_r成比例，所以，平均溶剂化因子也与$M_r^{1.5}/M_r$（即$M_r^{0.5}$）成比例。因而，聚合物溶液的特性粘度与聚合物线团的平均溶剂化因子也成比例，即

$$[\eta]=KM_r^{0.5}$$

式中，K为比例常数。

溶液中大多数线性聚合物的链较为伸长但不是无规的，其特性粘度与相对分子量之间的关系可由马克（Mark）和胡运克（Houwink）提出的一般方程来表示

$$[\eta]=KM_r^{\alpha} \tag{9.6}$$

K和α是聚合物-溶剂体系的特性常数（α与聚合物链的构型有关），可近似地看作与相对分子量无关[141]（表9-1）。

表9-1　一些聚合物-溶剂体系的K和α值

体系	$K(m^3kg^{-1})$	α
醋酸纤维素在丙酮中(25℃)	1.49×10^{-5}	0.82
聚苯乙烯在甲苯中(25℃)	3.70×10^{-5}	0.62
聚甲基丙烯酸脂在苯中(25℃)	0.94×10^{-5}	0.76
聚氯乙烯在环己酮中(25℃)	0.11×10^{-5}	1.0

从实验的简单性和精确程度来看，粘度测量法对特殊的“聚合物-溶剂”体系中相对分子量的测定特别有用。体系的K和α可从测量聚合物各级分的特性粘度及其相对分子量得出。而各级分的相对分子量则是利用另外的手段，例如渗透压法、沉降法或光散射法，在事先测得的。

多分散体系的平均相对分子量，通常处于数均（$\alpha=0$）和质均（$\alpha=1$）相对分子量之间。

§9-3　非牛顿流体[142]

一、稳态现象

1. 切稀作用

切稀作用，顾名思义是表示由某些原因所引起的表观粘度

（与时间无关）随剪切速度的增加而减小的特征。

若胶体体系的质点发生聚集作用，那么，当剪切速度增加时，将使聚集体破裂，除产生其他后果外，还将减少被质点束缚的溶剂量，因而降低了体系的表观粘度。

切稀作用对含有不对称质点的体系来说是常见的。不对称质点在低速度梯度下无规取向，比高速度梯度下定向排列时，对流线的干扰程度大得多。此外，在无规取向占优势的条件下，质点的相互作用和溶剂的被束缚程度是有利的。

被切稀的体系的表观粘度对中间值的切速变化最敏感，这时在无规与定向之间，在聚集与分散之间存在着一种平衡。

2. 可塑性和屈服值

除了只有剪切应力超过一定的最小值，体系才有显著的流动之外，可塑性和切稀作用是相似的。对于一个很小的任选的变形率，所需施加的切力就称为屈服值。

许多胶体体系表现出一种所谓宾汉(Bingham)流动，其特征方程是

$$\tau-\tau_{B}=\eta dv/dx^{*} \qquad (9.7)$$

赋于样品以刚性的是一个连续的结构网，当样品发生流动时，这个网就被破坏，这就是塑性的来源。塑性与通常的切稀行为是很难区别的。造型粘土，钻井泥浆和某些颜料分散体系都是塑性分散体系的例子。在烃油中加入碳黑悬浮物后，经过一段时间，体系就获得了一个屈服值，并且能够导热。这是由分布在体系中的碳粒的相互接触所引起的[242]。剪切作用可减少这种导热性，添加胶溶剂则使导热性和屈服值都得到降低（图9-5）。

---

* τ为剪切应力，τ_B为宾汉值，即动态剪切应力——译者注。

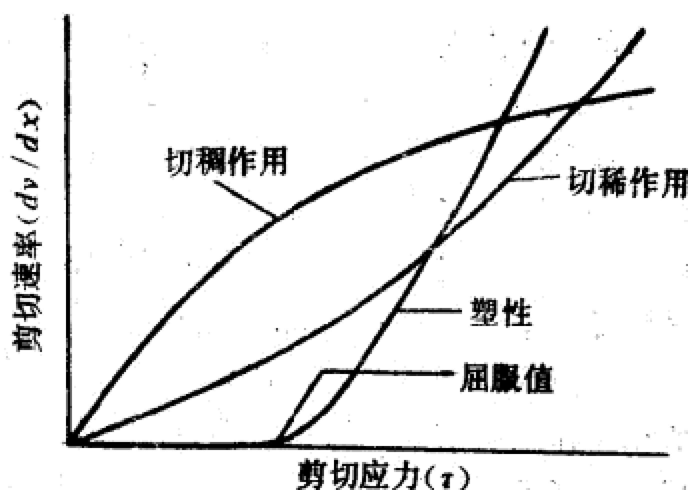


图9-5　非牛顿流体的稳态图

3. 切稠作用

切稠作用的特点是表观粘度随着形变速率的增加而增加。

切稠作用特别表现为一种胀性效应，稠密的糊状胶溶剂质点中的液体仅够填充其间的空隙。当剪切速度增加时，这种稠集状态必须被破坏，才能使质点相互流过。这样所造成的膨胀，将使空隙中遗留的液体不足以充满扩张后的空隙，因而膨胀受到表面张力的抵抗。这可以解释当我们踏步在湿砂上时，为什么湿砂似乎变得干一些和坚硬一些。

二、依时现象

1. 触变性

触变性是切稀和塑性行为随时间变化的模拟量，且形成的原因有些类似。如果一个触变体先被静置，然后以正常速率剪切，那么，其表观粘度不断随时间下降，直至在结构拆散与结构恢复之间建立起平衡为止。如果我们将这个被剪切的体系静置一旁，它最后还是要恢复到原来的结构。如果按标准方式使剪切速率先增加后减少，则通过测定这种非平衡剪切应力，便

可得到一个触变滞后环(图9-6)。

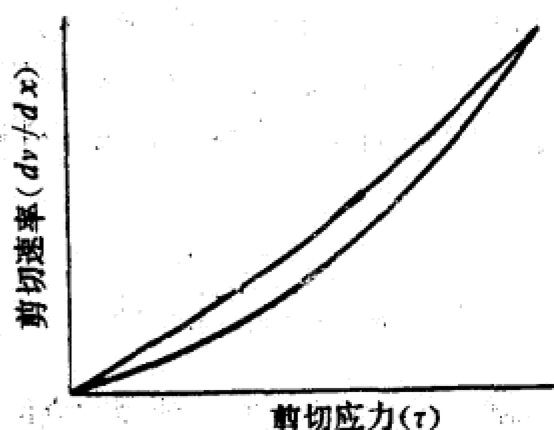


图9-6 触变环

高聚物溶液在一般情况下有一定程度的触变性。随着剪切应力的增加，分子间的吸引力和网状障碍被克服，且溶剂的固化程度降低。与此同时，当体系被静置时，布朗运动会使体系恢复到原来的状态。弱凝胶体系是触变行为的经典例子，就象三价铁的氧化物的絮凝溶胶，矾土和许多粘土(特别是膨润土)那样，它们在摇动时会"液化"，而在静置时会"固化"。触变性在油漆工业中特别重要，人们期望油漆只在涂刷时（高速剪切)流动，而在刷后立即固化。

2. 震凝性

震凝现象是随时间变化的切稠作用*，有时被看成是触变回复的加速作用。例如，膨润土悬浮物在静置时凝结得很慢，但当轻轻震动时，就会很快地凝结起来。

三、不可逆现象

施加切应力有时会导致材料结构单元间连接的不可逆破坏(流变毁坏)，例如脱水硅胶网状结构的破坏。

*震凝性应是在有节奏的震动下的切稠作用　　译者注。

剪切时，结构单元的机械挤塞或挤压将导致加工件的硬化。金属棒受到拉伸应力时的“缩颈”和相应的坚韧化就是一个例子。一个在技术上很重要的流变性质就是拔丝性，它与形变硬化（也与流动弹性）有关，也就是金属材料被拉成丝的柔顺性。

§9-4　粘弹性[143]

当典型弹性固体受应力作用时，此固体立即产生形变。形变与应力成比例，只要应力保持恒定，则形变也会维持不变——即它服从于虎克定律。如果移去应力，贮存在固体中的弹性能量被释放出来，则固体立即恢复原形。对牛顿流体来说，产生的形变和应力虽然成正比，但当应力消除后，不会恢复到原形，因这部分能量是作为克服内部摩擦阻力，以热的形式释放出去了，并没有贮存在体系内。

当应力作用于粘弹性体系上时，一部分能量作为弹性贮存，使体系中的各部分都变形到相互不平衡的位置。剩余的能量则以热的形式释放出来，这时，体系中的各部分将移向相互平衡的新位置。假如链段之间的相对移动进入非平衡位置受到阻碍的话，那么，物质的弹性形变和恢复则均为依时性的了（延迟弹性）。

一、实验方法

为了测量各粘弹性材料的流变行为，设计了许多方法和仪器（塑性仪、穿透计、延伸仪等等）。然而，从大多数这类仪器中得到的结果很少具有重要意义，这是因为作用力不是均匀地分布在样品上，因而，用某一特定仪器所测得的材料性质，并不是它本身的基本性质。然而在工业上为了达到检验材料的目

的；这些仪器仍是必不可少的。由此得到某种人为的数据，代表着流变行为与机械性能的一定关系，这也就足够了[188]。

为了测量材料的弹性性质和粘性性质（这些性质能反映材料的特性，而与所使用仪器的性质无关），所施加的力和产生的形变在整个样品中都必须是均匀的。同心圆筒、锥板方法大体上可以满足这些要求。例如，对于能自我支撑的材料，用矩形样品施加切应力是最理想的。

当恒应力（通常是切应力）作用于样品时，可进行蠕变测量，且样品的形变是时间的函数。图 9-7 是典型的蠕变和复原曲线（图中，曲线 *ABC* 表示恒应力下的蠕变，*C* 点以后的曲线表示应力消除后的复原）。在应力松弛的测量中，样品承受了一个瞬时的预定的形变，当结构单元进入较松弛的位置时，即可测出样品内部应力的衰退与时间的关系。

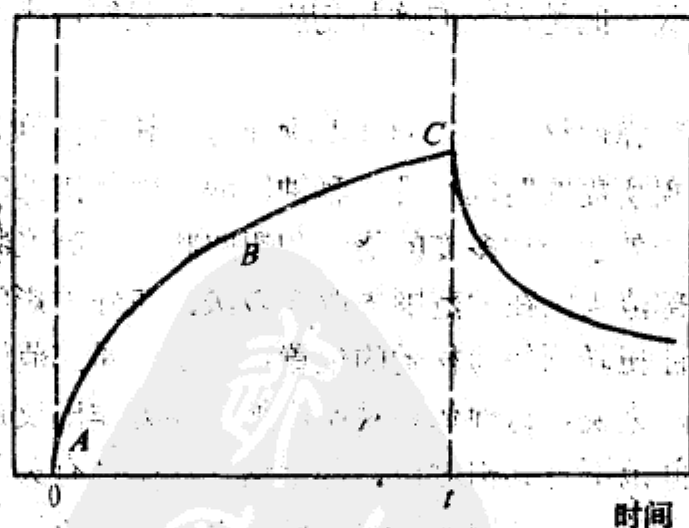


图9-7 典型的粘弹体的蠕变和复原曲线

材料在施加应力后极短时间内的反应可用动力学方法测量。其方法是向样品施加一个按正弦波变化的应力，这样可以确定应力与应变之间的相位差，这种相位差与材料本身的粘弹

性有关。对于虎克弹性体，应力与应变是同相位的，而对于纯粹的粘性液体，则应变滞后于应力90°。

二、形变和结构特征与时间的关系

当材料被施加一恒定外力时，如前所述，其形变为依时性的。对于一般材料（包括液体）来说，在时间为10^{-6}s以内发生切变柔顺性（即切变与切应力之比），其大小为$10^{-11}\sim10^{-9}m^2N^{-1}$。这是因为在这样短的时间内，只能发生原子间距的改变和键角的扭曲，在这方面，任何材料的响应时间都处于同一数量级。至于结构单元移动到新位置所需的时间，则与结构单元的形状、大小有关，也与它们之间的键强度有关。

在施加剪切力仅约10^{-6}s以后，液体分子之间开始作相对运动，同时，切变柔顺性迅速增加。另一方面，硬的固体，如金刚石、NaCl晶体和在足够低的温度下处于玻璃态的其他物质，即使长时间地对它们施加切应力，也只能产生快速弹性变形。

对于粘弹性材料，例如高聚物而言，其结构单元流动到新的相对位置所需的时间在几十秒钟以内，由于内部的热能，使高聚物分子处于一种多变的挠曲和扭曲状态。高聚物链的构型在小的局部范围比在大范围内改变较快。在外力影响下，聚合物分子弯曲扭转到较为松弛的位置，也是在局部范围内进行得较快。一般来说，这种体系对所施加的外力作出反应，有一个连续的时间范围与其相对应。基于这一理论，有关粘弹性物质（特别是高聚物）的结构特征的资料，可以通过在相当宽的时间范围内测量其柔顺性而得到[144]（用动力学方法，时间约少于1s，用蠕变法，时间约多于1s）。

三、橡胶的弹性[144]

橡胶类物质（弹性体）有一个以聚合物链为基础的结构（例

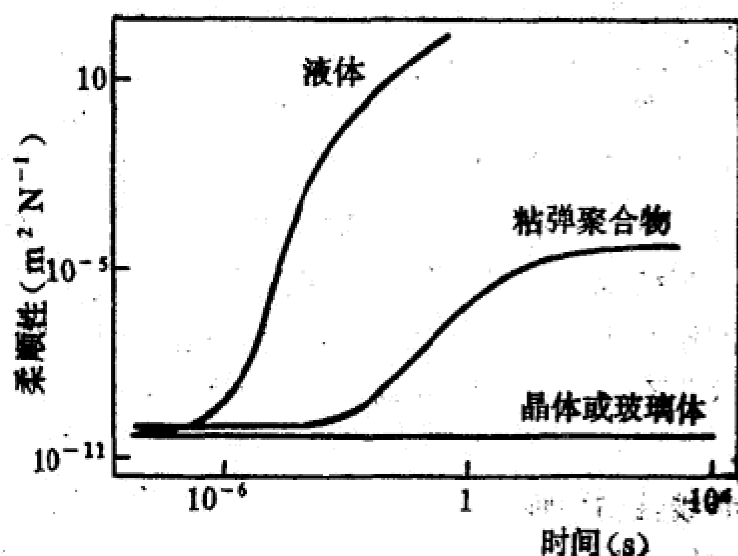


图9-8 在恒应力下的时间与形变关系

如，天然橡胶中的聚异戊二烯链—CH_2—C(CH_3)═CH—CH_2—）．该链被固定在交联的各个点上，硫化可增加交联的程度．当拉伸时，高聚物链纵向膨胀，横向压缩（图9-9），但总的体积变化不大，且产生热恢复力．当张力被消除时，由于热运动，聚合物恢复（通常是迅速的）到原来的平均构型．



图9-9 橡胶的弹性

由于恢复了力的热能特性，在给定的负载下，当温度升高时，橡胶的形变减小，这就和金属弹簧的弹性相类似．金属弹簧的弹性是由于自身原子稍离开平衡位置而形成的，但线团结构的影响则随着温度的增加而大大增强．

如果交联度不大，如生橡胶，则将发生粘性流动，这种聚合物链将始终处于新的平衡位置。另一方面，若交联度大，约束了链的构型变化，则橡胶变硬而难于变形。

特别是当拉伸或冷却时，聚合物材料易发生部分结晶。从机械的观点来看，在聚合物中引入结晶部分，就等于使结构交联度增加，其结果使材料部分地失去弹性。

在链排列被冻结的转化温度下，聚合物呈现出玻璃状态。此时，热运动不再能克服聚合物链之间的吸引力，于是，样品变硬变脆。

四、非线性粘弹性

当时间与材料的柔顺性（应变与应力之比）关系与所施加的外应力的大小无关时，则这种粘弹性称为是线性的。所有的材料都有一个线性极限（见表9-2）。弹性体的线性极限较大，因为它们的形变具有恒熵的特征，不牵涉到链的破坏与再生。

表9-2 线性粘弹性极限

材料	应力(Nm^{-2})	形变百分率
弹性体	约10^6～10^7	约10～100
塑料	约10^6～10^7	约0.1～1
脂肪	约10^2	约0.01

粘弹性材料有低得多的线性极限。在该体系中，链节或质点发生相对位移，虽不会减弱材料的结构，但它们之间的作用力（选择性的或非选择性的力）必须被克服，然后以同样的速度在新的位置下复原。如果形变应力使力的恢复不象被克服那样快，则材料在结构上将变弱。在某些断面中，结构单元之间的残留力更易被所施加的应力克服，而在样品中产生裂缝。所以，具有较低的线性粘弹性极限的材料，也就是那些容易加工

软化的材料。

五、威逊堡效应

粘弹性所表现出来的一个特点，就是液体有垂直于外力方向而流动的趋势。一个极端的例子如图9-10所示。当把一转动棒插入牛顿流体时，液体随着转动并有向外排开的趋势，在棒的周围留下一个凹坑。当转动棒插入粘弹性液体中时，液体沿棒向上爬行。棒的转动引起液体的环形剪切运动，由于它本身的弹性，其行为使液体象一条被拉伸的橡皮带，将液体挤向容器中心，且沿棒上爬。

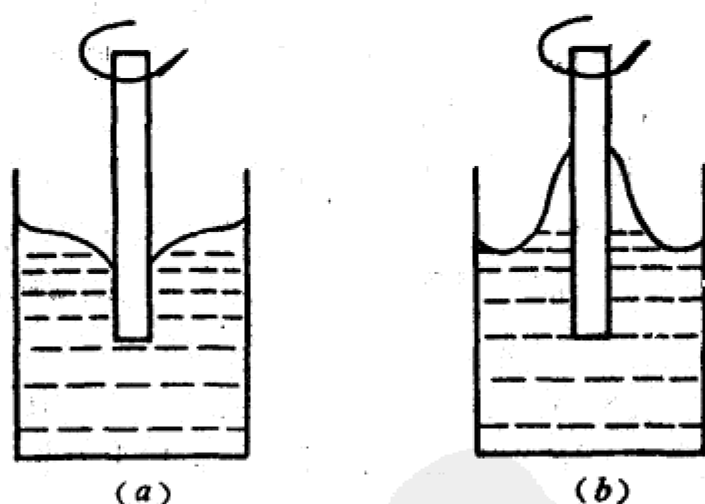


图9-10　威逊堡效应

（*a*）牛顿液体；（*b*）粘弹液体

第十章　乳状液与泡沫

§10-1　水包油和油包水乳状液[145],[146]

乳状液是一种分散体系，其中的“相”是互不相溶或部分相溶的液体。在常见的乳状液（大颗粒乳状液）中，分散液滴的直径在 $10^2 \sim 10^4$nm 之间，大于溶胶中的质点。

乳状液和乳化技术的实际应用是值得重视的，它包括食品（尤其是奶制品），医药制剂，化妆品，农用喷洒剂和沥青制品等。一般来说，其有关的实际知识远远领先于基础理论。

也可以制备液滴直径在10～100nm 的微乳状液[147],[148]，它们是当前基础研究与新用途开发的课题（例如从多孔岩石中回收油类）。微乳状液是否应视为真正的乳状液或膨胀的胶团（见§4-3，三），尚有争议。

乳状液的外观色泽可反映出液滴大小对光散射的影响，从大液滴的乳白不透明到蓝白色，然后至灰白半透明，直到微乳状小液滴的透明为止。

几乎所有的乳状液中，一个相是水，而另一个相是（广义的）油。如果油是分散相，则称为水包油（O/W）乳状液；如果水是分散相，则称为油包水（W/O）乳状液。识别乳状液的方法有好几种：

（1）一般来说，O/W 乳状液有一种乳液样的特征，而 W/O 乳状液有一种油腻感。

（2）乳状液很容易与液体混合，如果这种液体与分散介质容易互溶的话。

（3）乳状液很容易被染料着色，如果该染料溶解于分散介质中的话。

（4）O/W 乳状液的电导通常大于 W/O 乳状液。

一、乳化剂与乳化稳定性

乳状液最重要的物理性能就是其稳定性。“乳状液稳定性”一词的含义牵涉到三个不同的重要现象——分出乳油（或沉降），聚沉和因液滴聚合而造成乳状液的破坏。

分出乳油起因于两相的比重不同，虽然聚沉能促进这一过程，但不一定伴随有液滴的聚沉。

液滴的碰撞可能导致聚沉，也可能聚合成为更大的液滴。最后，分散相可能变成连续相，由单一的界面与分散介质分开。两相分离所需的时间可以短到几秒，或长到几年，这取决于乳状液的成分与制作条件。

评价乳状液抗聚合的稳定性牵涉到液滴的计数问题[243]。一个最不含糊（但是相当麻烦）的办法，就是将稀释的乳状液注入血球计数器池中，然后，在显微镜下对可见的质点进行人工计数。

科特（Coulter）计数器提供了一个方便的间接测量技术，以确定在 O/W 乳状液中液滴的大小分布。在此法中，稀释的乳状液流过一个小孔，非电导质点通过小孔时，使小孔两侧电极间的电阻有一瞬间的增加。这种电阻的增量与质点的大小有关。体系的电路是这样安排的，每当电阻升高到相应的预定截止值以上时，某一尺寸以上的质点数就被记录下来。改变这种截止值，就可以测定累积的质点大小分布情况。用此法测出的质点直径的下限约为7×10^{2}nm，因此，它不适宜用来研究大多数胶体分散体系，但适宜于研究 O/W 乳状液中较大的液滴。

如果乳状液是由两种纯液体均匀混合而成，则两相的分离很快，当分散相的浓度很高时，尤其如此。为制备较为稳定的乳状液，必须加入第三组分——乳化剂。最有效的乳化剂可分为三大类：

(1) 表面活性物质。

(2) 天然存在的物质。

(3) 细粉状固体。

乳化剂的作用在于促进乳化作用和加强其稳定性。乳化剂在分散液滴的周围形成了一个吸附膜，有助于防止液滴的聚沉与聚合。其稳定机理通常是很复杂的，随体系的不同而异。一般来说，控制液滴聚沉与控制溶胶稳定的因素是相同的（见第八章），而抗液滴聚合的稳定性主要取决于界面膜的机械性能。

有利于乳状液稳定的因素（与乳化剂的性质、成分及制造方法有关）如下：

(1) 低界面张力。表面活性剂吸附在油-水界面，降低了界面能，因而，有助于乳状液中大界面面积的稳定性的提高与加强。

(2) 高机械强度与弹性的界面膜。用蛋白质来稳定的乳状液，其稳定性起因于吸附膜的机械保护作用，而不是界面张力的减少。

接触角在0°～180°之间的固体细粉，倾向于集结在油-水界面（见§6-2，浮选现象），使乳状液获得稳定。

表面活性剂也具有机械稳定作用。其聚合过程包括液滴的聚沉与紧接着的在液滴接触处将成膜物质挤开的过程，而扩展膜比紧密膜更能助长后一过程。例如，制备极稳定的烃油在水中的乳状液时，可用十六烷基硫酸钠（溶于水中）加十六烷醇

（溶于油中）作乳化剂（在界面上形成凝结的混合膜），而制备烃油在水中的乳状液时，用十六烷基硫酸钠加油醇（形成扩展的混合膜）则极不稳定[244]。最有效的界面膜是由水溶性与油溶性乳化剂所形成的混合膜。

同样重要的是乳化剂膜应有足够的弹性，才能在局部的扰动中具有复原的能力（见§10-2，吉布斯-马来告林（Marangoni）效应）。

（3）双电层的斥力（见§8-1）。由同电荷双电层的重迭所形成的质点间的斥力，在O/W乳状液中，也是一个重要的稳定因素。

当采用离子化的乳化剂时，横向双电层的斥力可能阻止了紧密膜的形成。这种使膜扩展的效应，可用一种离子加非离子的混合膜来抑制[245]，和（或）用增加水相中电解质浓度的办法来抑制[246]。

（4）相对小的分散相体积。

（5）液滴的大小分布在较小范围内。由于大液滴比小液滴具有较小的面积与体积比，因此较为稳定，故小液滴倾向于消失，而大液滴倾向于长大（见§4-1）。如果让此过程继续下去，则乳状液最终将被破坏。液滴的大小分布较为均匀的乳化液，这种倾向的影响要小一些。

（6）高粘度。较高的牛顿粘度可明显地抑制乳油化、聚合化的速度。例如，在O/W乳状液中，溶入羧甲基纤维素钠以形成一种弱的凝胶网，就可以保持真正的稳定。然而，这种乳状液的总流变性并不令人满意。

二、乳化剂与乳状液的类型

由两种互不相溶的液体均匀混合而成的乳状液，其类型取决于以下两点：

(1) 两相的相对体积（相体积）。相体积越大的液体，则越可能成为分散介质。然而，具有较大相体积的液体并不一定都是分散介质。

如果乳状液的组成是紧密堆积的均匀球形液滴，则分散相将占总体积的74%。但是，即使超过此值，也能得到稳定的乳状液，其原因可由以下两个事实说明：(*a*) 分散液滴的大小并非都是均匀的，因而堆积得更为紧密；(*b*) 液滴也可能变为多面体形，因表面膜阻止了它们的聚合。

(2) 乳化剂的特性。碱金属皂有利于形成O/W型乳状液，而重金属皂则有助于形成W/O型乳状液。利用碱金属皂稳定的中等浓度的O/W型乳状液。常因加入重金属离子而引起破乳，甚至转为W/O型乳状液。

人们已经提出过好几种关于乳状液类型的理论。最令人满意的是原先用来解释细粉固体稳定作用的理论（见图10-1）。如果固体被其中之一相所优先润湿，那么，就有更多的质点被容纳在界面上，这时界面朝该相凸出（即优先润湿相是分散介质）。例如，优先被水润湿的膨润土倾向于形成O/W乳状液，而优先被油润湿的碳黑则倾向于形成W/O乳状液。这一优先润湿理论可以推广应用到其他类型的乳化剂。乳状液的类



图10-1 固体粉末对乳状液的稳定作用

(*a*) 被水优先润湿形成O/W乳状液；(*b*) 被油优先润湿形成W/O乳状液

型取决于乳化剂的亲水与亲油性质——碱金属皂有利于形成 O/W 乳状液，这是因为它们较为亲水，而重金属皂则相反。

“乳化剂较易溶入的那个相就易于成为分散介质”的通则就是人们熟知的班克罗夫（Bancroft）规则。

许多乳化剂（尤其是非离子表面活性剂）的两亲性质可以用一个经验尺度，即所谓HLB值——亲水-亲油平衡（hydrophile-lipophile balance）值[247]（见表 10-1）来表示。最不亲水的表面活性剂，其 HLB 值最低。已经有人建立了一些根据成分计算 HLB 值的方程式。HLB 值也可以用实验确定——例如，从浊点测量中得出[145],[146]。对于混合的乳化剂，可用代数和求得近似的 HLB 值。

表10-1 HLB 值

HLB 值	应用	HLB值	在水中的分散能力
3～6	W/O 型乳状液	1～4	无
7～9	润湿剂	3～6	差
8～15	O/W 型乳状液	6～8	不稳定的乳状分散
13～15	去污剂	8～10	稳定的乳状分散
15～18	增溶剂	10～13	半透明的分散体系或溶液
		13～	清亮溶液

形成乳状液的最佳 HLB 值在某种程度上与体系的本性有关。假设20%的失水山梨醇三硬脂酸酯（HLB 值是 2.1），加上80%的聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯（HLB 值是 14.9），为制备某一特定 O/W 乳状液的最佳乳化剂成分，则混合物的 HLB 值为$(0.2\times2.1)+(0.8\times14.9)=12.3$。从理论上说，对于这种特定的乳状液，如果用其他乳化剂来乳化，则12.3也应该是该乳化剂的最佳 HLB 值。例如，用失水山梨醇单油酸酯

（HLB 值是4.3）和聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯（HLB 值是15.6）的混合物作乳化剂时，它们的最佳配方应当分别为30%和70%左右。在商用乳化配方中，象这样利用 HLB 值作为试配前的一种指南，是很有好处的。

HLB 概念的最大缺点在于它没有考虑到温度的影响。当温度升高时，亲液基团（特别是聚环氧乙烷）相应减少，乳化剂的亲水性也随之变小——即 HLB 值降低。

判定乳化剂特性的另一可供选择的方法是"相转变温度"（phase inversion temperature，简称PIT）[248]法。设某乳状液含有等量的油和水，以及 3～5% 的乳化剂，当其被加热并搅拌时，记下它的 PIT。在 PIT 以上时，乳状液为 W/O 型，而在 PIT 以下时，则为 O/W 型。因此，对 O/W 乳状液来说，其 PIT 应高于预期的贮藏温度；而 W/O 乳状液则相反。

微滴的 O/W 型乳状液，可以在略低于 PIT 几度以下制备。在此温度下，乳状液表现出倾向于聚合的不稳定状态；若随之将乳状液冷却到 PIT 以下20K 或更低时，则可提高其稳定性，并能保持微滴的平均尺寸[249]。

三、乳状液的破坏

在很多情况下，乳状液的破坏（破乳）具有很重要的实际意义。例如，分出乳油，破坏牛奶而获取黄油，以及 W/O 型油田乳状液的破坏等。

在商业上，已有一些加速破坏乳状液的方法。其中，机械法包含了离心分离、冻结、蒸馏与过滤。另一种方法是以反作用原理为基础——即加入 O/W 型乳化促进剂，来破坏W/O 型乳状液，反之亦然。施加强电场也可以破坏乳状液，主要包括 O/W乳状液中的电泳和 W/O 乳状液中的液滴形变。

§10-2 泡　　沫[149]～[151]

泡沫是气体在液体中的粗分散体系，可以分为两种极端的情况。第一种（稀泡沫）为接近球形的气泡被相当厚而粘的膜所分开。另一种（浓泡沫）主要为气相，是多边形气泡被薄的液膜所分开（这种泡沫可从稀泡沫排出液体而制得，或直接从粘度较低的液体中获得）*。薄液膜（如在浓泡沫中所见）的特性曾经是很多基础研究的对象。

一、泡沫的稳定性

纯液体只能形成暂时的泡沫，而对于乳状液之类的液体，必须加入第三(表面活性）组分（即发泡剂)，才能获得稳定的泡沫。通常来说，好的乳化剂也就是好的发泡剂，因为影响乳化稳定（反液滴聚合）的因素和影响泡沫稳定（反气泡破裂）的因素有类似之处。

泡沫的稳定性取决于两个主要因素——液膜因排液而变薄的趋势以及因无规干扰而破裂的趋势。可能对泡沫的稳定性有重要影响的其他因素为液膜的蒸发与穿过液膜的气体的扩散。

由于泡沫的界面积（和界面自由能）很大，故所有的泡沫在热力学意义上来说都是不稳定的。但我们仍可对不稳定与亚稳定的泡沫作出区分。从短链脂肪酸水溶液或醇所获得的泡沫，是不稳定泡沫的典型代表。这些弱表面活性剂的存在，在一定程度上可以延缓排液与液膜的破坏，但不能阻止这些过程

---

*同样，有些固体泡沫(例如泡沫橡胶)是由球形气泡在固体网络中构成的，而另一些(例如膨胀的聚苯乙烯)固体泡沫中的固体体积少到只有1%，仅作隔开多边形气泡的薄壁之用。

的进行，直至泡沫的破裂。亚稳定泡沫的典型代表为从肥皂、合成洗涤剂、蛋白质、皂甙等水溶液中所获得的泡沫。当液膜降低到一定厚度时，排液作用停止且达到力的平衡，此时，如果没有外来干扰（如振动、抽风、蒸发、气体从小泡向大泡扩散、加热、温度梯度、灰尘与其他杂质），这种泡沫几乎可以长久保存下去。

二、泡沫的排液过程

假设用一个简单的垂直液膜来代表泡沫体系中的液体。并设此液膜是用一个矩形框架从肥皂液中小心地拉起而形成的，且这一过程是在饱和蒸气压下进行的，这样可避免蒸发。起初液膜较厚，随即，由于重力的关系而使整个膜发生排水现象。当膜厚达到微米这一数量级时，则沿膜的薄层下降的重力流动将变得极为缓慢（即令液体的粘度很低），其主要流失途径是从中心区向邻近支架的厚液柱（称为坪台边界）方向流下（图10-2）。

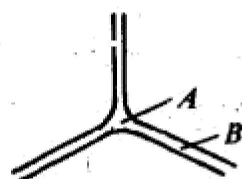


图10-2　三个气泡交界线上的坪台边界
（由于液－气界面的曲率作用，A处的液体压力低于B处，故使液体向A作毛细管流动。）

因为膜内液体的流失，膜的底部将变得比顶部厚一些，并且由于膜的前表面与后表面所反射的光线之间的相互干涉而形成了色带。随着液体流失的进行，这种色带将向下移动；同时，带间的距离逐渐增加，直到形成一个银色，最后又变为黑色的薄膜为止。此时，膜已薄到足以使从前、后面所反射的所有可见光产生相长性的干涉。人们曾经制造和研究过约5nm厚的黑色肥皂膜（这个厚度比两个肥皂分子的长度大不了多少）。

膜层部分的液体流失，取决于该处液体的压力与坪台边界处的压力之差。至少有三个因素可能与它有关。范德华引力使膜变薄，而同电荷双电层重迭的斥力阻止膜变薄（见第八章）。另一个使膜变薄的主要因素就是毛细压力。这是因为相邻气相间的压力是一致的，因而，界面弯曲的坪台边界的液压将低于薄层中的液压。这几种力平衡的综合结果，或者使膜不断变薄直至破裂，或者停止在一个平衡厚度上。若不是膜中某些滋生结构的影响，则上述力的平衡即可决定膜的厚度。

不排液的水平面液膜，其平衡膜厚为离子强度和所施加的液体静压力(或吸力)的函数，对这种液膜的实验与研究，可作为考察上述各种力的一种方法[13],[114],[115],[250]~[252]。图10-3是杰略金和梯梯介威斯卡雅（Titijevskaya）所用的一种装置[250]。在A与B杯之间形成了一个面积约为$1mm^2$的平面液膜，A、B均与C管相连，以平衡气泡的压力。气泡中压力超过液膜中压力的量可以从压力计读数Δh得出。杰略金称此压力差为拆散压。膜厚可用精密光学仪器测量（图中未示出）。

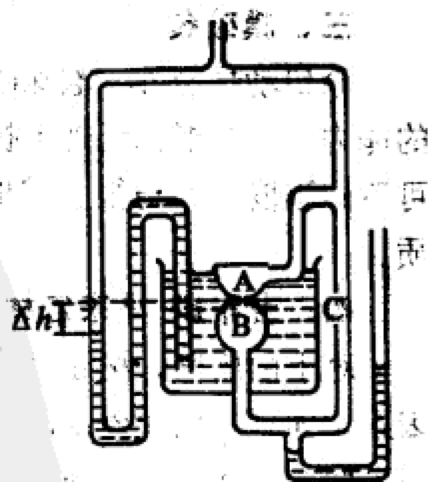


图10-3　测量自由膜的拆散压与膜厚关系的装置[250]

图10-4表示油酸钠溶液膜的一些测量结果。加入电解质后，平衡膜厚对所加电解质的敏感性，定性地反映了预料中的双电层对拆散压的减少作用。然而，这种对所加电解质的敏感性，比双电层理论所预计的要小得多。对于高浓度的电解质溶液，可以得到大约为12nm的平衡膜厚，它几乎不受拆散压大小的影响。为了解释这个现象，杰略金和梯梯介威斯卡雅提出了有一

个有效厚度为6nm的水化层存在的假设。范德炭泊尔(Van den tempel)[263]将油滴在十二烷基硫酸钠水溶液中，再加NaCl进行实验，也得到同样的结论。

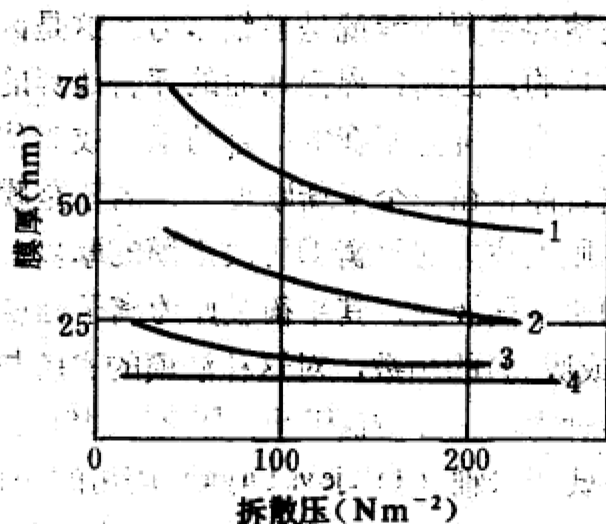


图10-4 膜厚与拆散压的关系

10^{-3}mol dm^{-3}油酸钠溶液的膜中含NaCl的浓度(mol dm^{-3})分别为 1—10^{-4}；2—10^{-3}；3—10^{-2}；4—10^{-1}

三、膜破裂

除自动排液外，泡沫的稳定性还依赖于液膜抵抗局部变薄的能力，以及抵抗无规干扰影响而发生破裂的能力。此外，还可不同程度地参与很多其他因素，具体情况取决于泡沫的性质。

四、吉布斯-马来告林表面弹性效应

对于由肥皂、洗涤剂等形成的泡沫，这是一个重要的稳定因素。如果膜由于外部的干扰而受到局部牵拉，则随之而增加的表面积，降低了起泡剂的表面过剩浓度，因此，表面张力局部升高（吉布斯效应）。由于需要一定的时间，表面活性剂分子才能扩散到变形的表面区域，以恢复原来的表面张力（马来

告林效应），这个增加了的表面张力，足以支持到膜的被干扰区恢复到原来的厚度之时[254]。

作为马来告林效应的引申，艾乌斯（Ewers）和苏泽兰德（Sutherland）[255]假设了一个表面传输机理，即由局部膜厚变化所造成的表面张力梯度会导致起泡剂沿表面铺展，同时，带动下面的溶液一起移动，以此对抗变薄的过程。

缺乏吉布斯-马来告林效应是纯液体不起泡的主要原因。与此相对应，有趣的是，肥皂、起泡剂等中等浓度的溶液所形成的泡沫与稀溶液所形成的泡沫相比，更不稳定。当浓度较高时，由于局部变薄所造成的表面张力的增加，会很快地被表面活性剂分子从体相溶液中扩散到该局部而抵消。因此，用表面张力的波动来反抗表面膜厚度的波动的作用就不那么显著了。

五、表面流变学

表面膜的机械性质（正如乳状液一样）对泡沫的稳定性常有相当大的影响。可以从以下几方面来考虑。

体相溶液的粘度高只是延长泡沫破裂的时间。而表面粘度高则可使靠近表面的体相液体的流动大为减缓，因此，薄膜的排液比厚膜慢得多，有利于形成一个均匀的膜厚。

如前所述，表面弹性容易使膜保持一个均匀的厚度。然而，硬而致密的表面膜对泡沫的稳定性是不利的，因为只有当表面积的变化极小时，这种膜才具有弹性。

六、平衡膜厚度

如果范德华引力，双电层斥力，毛细压力，结构滋生等的平衡有利于形成一种平衡膜厚，则在各种情况下，膜厚的无规波动将趋于被中和。

七、消泡剂

防止泡沫的形成与破坏已形成的泡沫也常具有实际意义。

例如，聚酰胺和聚硅酮可用来作锅炉水的泡沫抑制剂。消泡剂的作用在于对抗各种促进泡沫稳定的因素（前面已述），因此，有几种可能起作用的机理。

一般来说，消泡剂优先于发泡剂被吸附在界面上，但不具备稳定泡沫的能力。它们可能借快速吸附而生效。例如，在油酸钠水溶液中，加入磷酸三丁酯，可显著减少达到平衡表面张力所需的时间[150]，因而降低了马来告林表面弹性效应与发泡能力。又如，它们也可以借助于降低双电层斥力，或减少表面膜与膜下溶液之间的氢键，而促进泡沫中液体的流失。

喷洒少量的醚和正辛醇类物质常常可以破坏泡沫。这些泡沫破坏剂有高的表面活性，故能提高液膜局部的表面压力，并从这些局部扩展开来，挤走发泡剂且带走一部分膜下液体[166]。因此，使膜的某些局部变薄，失去抵抗破坏的能力。

参 考 文 献

一般参考文献

1. McGLASHAN, M.L., *Physico-Chemical Quantities and Units*, R.I.C. Monograph for Teachers, No. 15 (2nd Ed.) (1971)
2. IUPAC, 'Manual of Symbols and Terminology in Colloid and Surface Chemistry', *Pure Appl. Chem.*, 31, 578 (1972)
3. ADAMSON, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces* (3rd Ed.), Wiley-Interscience (1976)
4. AVEYARD, R. and HAYDON, D.A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press (1973)
5. BILLMEYER, F.W., *Textbook of Polymer Science* (2nd Ed.), Wiley-Interscience (1971)
6. CADENHEAD, D.A. and DANIELLI, J.F. (editors), *Progress in Surface and Membrane Science*, Vols 1 – , Academic Press (1964 –)
7. HIEMENZ, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker (1977)
8. KRUYT, H.R. (editor), *Colloid Science*, Elsevier: Volume 1, 'Irreversible Systems' (1952); Volume 2, 'Reversible Systems' (1949)
9. MATIJEVIC, E. (editor), *Surface and Colloid Science*, Vols 1– , Wiley-Interscience (1969–)
10. POLPIEL, W.J., *Introduction to Colloid Science*, Exposition Press (1978)
11. RAO, S.R., *Surface Phenomena*, Hutchinson (1972)
12. ROSEN, M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley (1978)
13. SHELUDKO, A., *Colloid Chemistry*, Elsevier (1966)
14. VAN OLPHEN, H. and MYSELS, K.J. (editors), *Physical Chemistry : Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, IUPAC Commission 1.6, Theorex (1975)
15. WEISSBERGER, A. and ROSSITER, B.W. (editors), *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 1, Parts 1–6 of *Techniques of Chemistry*, Wiley-Interscience (1971–77)

正 文

书籍与综合文献

16. ALLEN, T., *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall (1968)
17. BEYER, G.L., 'Determination of particle size and molecular weight', in reference 15, Part 4, pp. 125–204

18. JELINEK, Z.K., *Particle Size Analysis*, Horwood (1974)
19. VAN OLPHEN, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* (2nd Ed.), Wiley (1977)
20. LAITINEN, H.A., *Chemical Analysis*, Chapters 7–9, McGraw-Hill (1960)
21. MATIJEVIC, E., 'Preparation and characterisation of monodispersed metal hydrous oxide sols', *Progr. Colloid Polymer Sci.*, 61, 24–35 (1976)
22. HARKINS, W.D., *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold (1952)
23. VANDERHOFF, J.W., VAN DEN HUL, H.J., TAUSK, R.J.M. and OVERBEEK, J.Th.G., 'The preparation of monodispersed latexes with well-characterised surfaces', in GOLDFINGER, G. (editor), *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterisation for Interfacial Studies*, pp. 15–44, Dekker (1970)
24. FITCH, R.M., *Polymer Colloids*, Plenum (1971)
25. VAN DEN ESKER, M.W.J. and PIEPER, J.H.A., 'Preparation and critical coagulation concentration of a polystyrene latex', in reference 14, pp. 219–228
26. EISENMANN, J.L. and LEITZ, F.B., 'Electrodialysis', in reference 15, Part 2B, pp. 367–414
27. GILL, W.N., DERZANSKY, L.J. and DOSHI, M.R., 'Convective diffusion in laminar and turbulent hyperfiltration (reverse osmosis) systems', in reference 9: 4, 261–360 (1971)
28. DETERMANN, H., *Gel Chromatography* (2nd Ed.), Springer-Verlag (1969); FISCHER, L., *An Introduction to Gel Chromatography*, North-Holland (1969)
29. ONCLEY, J.L., in COHN, E.J. and EDSALL, J.T., *Proteins, Amino Acids and Peptides*, A.C.S. Monograph 90, Reinhold (1943)
30. EINSTEIN, A., *Investigations on the Theory of Brownian Movement*, Methuen (1926); Dover (1956)
31. DUNLOP, P.J., STEEL, B.J. and LANE, J.E., 'Experimental methods for studying diffusion in liquids, gases and solids', in reference 15, Part 4, pp. 205–349
32. ALEXANDER, A.E. and JOHNSON, P., *Colloid Science*, Oxford University Press (1949)
33. SVEDBERG, T. and PEDERSEN, K.O., *The Ultracentrifuge*, Oxford University Press (1940)
34. SCHACHMANN, H.K., *Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press (1959)
35. KEGELES, G., YPHANTIS, D.A. and SCHNEIDER, R.F., 'Determination with the ultracentrifuge', in reference 15, Part 6, pp. 1–61
36. PICKELS, E.G., *Chem. Rev.*, 30, 351 (1942)
37. OVERTON, J.R., 'Determination of osmotic pressure', in reference 15, Part 5, pp. 309–346
38. TOMBS, M.P. and PEACOCKE, A.R., *The Osmotic Pressure of Biological Macromolecules*, Clarendon Press (1974)
39. PETERLIN, A., 'Streaming and Stress Birefringence', in reference 136: 1, 615–651 (1956)
40. STACEY, K.A., *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworths (1956)

41. KERKER, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press (1969)
42. OSTER, G., 'Light scattering', in reference 15, Part 3B, pp. 75–111
43. SCOTT, R.G. and McKEE, A.N., 'Electron microscopy', in reference 15, Part 3B, pp. 291–438
44. GOODHEW, P.J., *Electron Microscopy and Analysis*, Wykeham (1975)
45. SWIFT, J.A., *Electron Microscopes*, Kogan Page (1970)
46. GLAUERT, A.M. (editor), *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vols 1– , North-Holland (1972–)
47. HAYAT, M.A., *Principles and Techniques of Electron Microscopy; Biological Applications*, Vols 1– , van Nostrand Reinhold (1970–)
48. DE BOER, J.H., *The Dynamical Character of Adsorption* (2nd Ed.), Oxford University Press (1968)
49. FOWKES, F.M., 'Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles and heats of immersion', A.C.S. *Advances in Chemistry Series*, 43, 99–111, (1964)
50. PADDAY, J.F., 'Measurement of surface tension', in reference 9: 1, 39–251 (1969)
51. ALEXANDER, A.E., and HAYTER, J.B., 'Determination of surface and interfacial tension', in reference 15, Part 5, pp. 501–555
52. DEFAY, R. and PETRE, G., 'Dynamic surface tension', in reference 9: 3, 27–82 (1971)
53. MURAMATSU, M., 'Radioactive tracers in surface and colloid science', in reference 9: 6, 101–184 (1973)
54. FISHER, L.R. and OAKENFULL, D.G., 'Micelles in aqueous solution', *Chem. Soc. Revs.*, 6, 25–42 (1977)
55. TANFORD, C., *The Hydrophobic Effect – Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley (1973)
56. MUKERJEE, P., 'The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids', *Advan. Colloid Interface Sci.*, 1, 241–275 (1967)
57. HARTLEY, G.S., *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, Hermann (1936)
58. McBAIN, J.W., *Colloid Science*, Heath (1950)
59. GARRETT, H.E., in reference 91, Chapter 2
60. ELWORTHY, P.H., FLORENCE, A.T. and MACFARLANE, C.B., *Solubilisation by Surface Active Agents*, Chapman and Hall (1968)
61. CORDES, E. (editor), *Reaction Kinetics in Micelles*, Plenum (1973)
62. HALL, D.G. and PETHICA, B.A., 'Thermodynamics of micelle formation', in SCHICK, M.J. (editor), *Non-Ionic Surfactants*, pp. 516–577, Arnold (1967)
63. DAVIES, J.T. and RIDEAL, E.K., *Interfacial Phenomena* (2nd Ed.), Academic Press (1963)
64. ADAM, N.K., *The Physics and Chemistry of Surfaces* (3rd Ed.), Oxford University Press (1941); Dover (1968)
65. GAINES, G.L., *Insoluble Monolayers at Liquid–Gas Interfaces*, Interscience (1966)
66. ALEXANDER, A.E. and HIBBERD, G.E., 'Determination of properties of

insoluble monolayers at mobile interfaces', in reference 15, Part 5, pp. 557–589

67. JOLY, M., 'Rheological properties of monomolecular films', in reference 9: **5**, 1–193 (1972)
68. RIES, H.E., 'Monomolecular films', *Sci. Am.* (March, 1961), 152–164
69. BULL, H.B., 'Spread monolayers of proteins', *Advan. Protein Chem.*, **3**, 95–121 (1947)
70. CHEESEMAN, D.F. and DAVIES, J.T., 'Physicochemical and biological aspects of proteins at interfaces', *Advan. Protein Chem.*, **9**, 439–501 (1954)
71. CHAPMAN, D. (editor), *Biological Membranes*, Academic Press (1968)
72. PRINCE, L.M., and SEARS, D.F. (editors), *Biological Horizons of Surface Science*, Academic Press (1973)
73. TIEN, H.T., 'Bimolecular lipid membranes', in reference 9: **4**, 361–423 (1971)
74. SINGER, S.J. and NICHOLSON, G.L., 'The fluid mosaic model of the structure of cell membranes', *Science*, **175**, 720–731 (1972)
75. YOUNG, D.M. and CROWELL, A.D., *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths (1962)
76. ROSS, S. and OLIVIER, J.P., *On Physical Adsorption*, Interscience (1964)
77. GREGG, S.J. and SING, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press (1967)
78. FLOOD, E.M. (editor), *The Solid–Gas Interface* (Vols 1 and 2), Arnold (1967)
79. PIEROTTI, R.A. and THOMAS, H.E., 'Physical adsorption: the interaction of gases with solids', in reference 9: **4**, 93–259 (1971)
80. GREGG, S.J. and SING, K.S.W., 'The adsorption of gases on porous solids', in reference 9: **9**, 231–359 (1976)
81. HAYWARD, D.O. and TRAPNELL, B.M.W., *Chemisorption* (2nd Ed.), Butterworths (1964)
82. BOND, G.C., *Principles of Catalysis*, R.I.C. Monograph for Teachers, No. 7 (2nd Ed.) (1968)
83. TOMPKINS, F.C., *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press (1978)
84. BRUNAUER, S., *Physical Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford University Press (1944)
85. DRAIN, L.E., 'Thermodynamics of physical adsorption', *Sci. Progr.*, **42**, 608–628 (1954)
86. McCLELLAN, A.L. and HARNSBERGER, H.F., 'Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces', *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577–599 (1967)
87. JOHNSON, R.E., and DETTRE, R., 'Wettability and contact angle', in reference 9: **2**, 85–153 (1969)
88. JARVIS, N.L. and ZISMAN, W.A., 'Surface chemistry of fluorochemicals', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2nd Ed.), Vol. 9, pp. 707–738, Wiley-Interscience (1966)
89. ZISMAN, W.A., 'Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution', A.C.S. *Advances in Chemistry Series*, **43**, 1–51 (1964)
90. KLASSEN, V.I. and MOKROUSOV, V.A., *An Introduction to the Theory*

of Flotation, Butterworths (1963)
91. DURHAM, K. (editor), *Surface Activity and Detergency*, Macmillan (1961)
92. SCHWARTZ, A.M., 'The physical chemistry of detergency', in reference 9: 5, 195–244 (1972)
93. CUTLER, W.G. and DAVIES, R.C., *Detergency: Theory and Test Methods*, Dekker: Part 1 (1972); Part 2 (1975)
94. ADAM, N.K. and STEVENSON, D.G., 'Detergent action', *Endeavour*, 12, 25–32 (1953)
95. KUSHNER, L.M. and HOFFMAN, J.I., 'Synthetic detergents', *Sci. Am.* (October 1951), pp. 26–30.
96. KIPLING, J.J., *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press (1965)
97. SCHAY, G., 'Adsorption of solutions of nonelectrolytes', in reference 9: 2, 155–211 (1969); 'Thermodynamics of adsorption from solution', in reference 14, pp. 229–250
98. STOCK, R. and RICE, C.B.F., *Chromatographic Methods* (3rd Ed.), Chapman and Hall (1974)
99. ETTRE, L.S. and ZLATKIS, A., *The Practice of Gas Chromatography*, Wiley-Interscience (1967)
100. STAHL, E., *Thin-Layer Chromatography*, Allen and Unwin (1969)
101. HAMILTON, R.J. and SEWELL, P.A., *Introduction to High Performance Liquid Chromatography*, Chapman and Hall (1977)
102. OVERBEEK, J.Th.G., 'Electrochemistry of the double layer', in reference 8, Vol. 1, pp. 115–193
103. LOEB, A.L., OVERBEEK, J.Th.G. and WIERSEMA, P.H., *The Electrical Double Layer around a Spherical Particle*, M.I.T. Press (1961)
104. GRAHAME, D.C., 'The electrical double layer and the theory of electrocapillarity', *Chem. Rev.*, 41, 441–501 (1947)
105. OVERBEEK, J.Th.G., 'Electrokinetic phenomena', in reference 8, Vol. 1, pp. 194–244
106. SMITH, A.L., 'Electrical phenomena associated with the solid–liquid interface', in PARFITT, G.D. (editor), *Dispersions of Powders in Liquids* (2nd Ed.), pp. 86–131, Applied Science (1973)
107. DUKHIN, S.S. and DERYAGIN, B.V., 'Equilibrium/non-equilibrium double layer and electrokinetic phenomena', in reference 9: 7, 1–335 (1974)
108. SHAW, D.J., *Electrophoresis*, Academic Press (1969)
109. SMITH, I., *Zone Electrophoresis*, Heinemann (1976)
110. SENNETT, P. and OLIVIER, J.P., 'Colloidal dispersions, electrokinetic effects and the concept of zeta potential', *Ind. Eng. Chem.*, 57(8), 32–50 (1965); ROSS, S. and LONG, R.P., 'Electrophoresis as method of investigating electric double layer', *Ind. Eng. Chem.*, 61(10), 58–71 (1969)
111. OVERBEEK, J.Th.G., 'Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids', *Advan. Colloid Sci.*, 3, 97–135 (1950)
112. OVERBEEK, J.Th.G., 'Stability of hydrophobic colloids and emulsions', in reference 8, Vol. 1, pp. 302–341
113. VERWEY, E.J.W. and OVERBEEK, J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier (1948)

114. KITCHENER, J.A., 'Foams and free liquid films', in reference 6: 1, 51–93 (1964)
115. CLUNIE, J.S., GOODMAN, J.F. and INGRAM, B.T., 'Thin liquid films', in reference 9: 3, 167–240 (1971)
116. OVERBEEK, J.Th.G., 'Recent developments in the understanding of colloid stability', *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 408–422 (1977)
117. GREGORY, J., 'Flocculation by inorganic salts', in IVES, K.J. (editor), *The Scientific Basis of Flocculation*, pp. 89–99, N.A.T.O. Advanced Studies Institute Series, Sijthoff and Noordhoff (1975)
118. MATIJEVIC, E., 'The role of chemical complexing in the formation and stability of colloidal dispersions', *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 374–389, (1977)
119. CASIMIR, H.B.G. and POLDER, D., *Phys. Rev.*, 73, 360 (1948)
120. MAHANTY, J.W. and NINHAM, B.W., *Dispersion Forces*, Academic Press (1975)
121. PARSEGIAN, V.A., 'Long range van der Waals forces', in reference 14, pp. 27–72
122. GREGORY, J., 'The calculation of Hamaker constants', *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2, 396–417 (1969)
123. VISSER, J., 'Adhesion of colloidal particles', in reference 9: 8, 3–84 (1976)
124. OTTEWILL, R.H., 'Colloid chemistry – today and tomorrow', *Progr. Colloid Polymer Sci.*, 59, 14–26 (1976); 'Stability and instability in dispersed systems', *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 357–373 (1977)
125. DERYAGIN, B.V., ABRICOSSOVA, I.I. and LIFSHITZ, E.M., 'Direct measurement of molecular attraction between solids separated by a narrow gap', *Q. Rev. Chem. Soc.*, 10, 295–329 (1956); DERYAGIN, B.V., 'The force between molecules', *Sci. Am.* (July 1960), 3–9
126. ISRAELACHVILI, J.N. and TABOR, D., 'van der Waals forces: theory and experiment', in reference 6: 7, 1–55 (1973)
127. OVERBEEK, J.Th.G., 'Kinetics of flocculation', in reference 8, Vol. 1, pp. 278–301
128. KITCHENER, J.A., 'Flocculation in mineral processing', in *Scientific Basis of Flocculation* (see reference 117), pp. 283–328
129. GREGORY, J., 'Effects of polymers on colloid stability', in *Scientific Basis of Flocculation* (see reference 117), pp. 101–130
130. NAPPER, D.H., 'Colloid stability', *Ind. Eng. Chem., Prod. R. & D.*, 9, 467–477 (1970)
131. NAPPER, D.H., 'Steric stabilisation', *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 390–407 (1977)
132. LYKLEMA, J., 'Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in non-aqueous media', *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2, 65–114 (1968)
133. SHERMAN, P., *Industrial Rheology*, Academic Press (1970)
134. SCOTT-BLAIR, G.W., *An Introduction to Biorheology*, Elsevier (1974)
135. HOUWINK, R. and de DECKER, H.K. (editors), *Elasticity, Plasticity and the Structure of Matter* (3rd Ed.), Cambridge University Press (1971)
136. EIRICH, F.R. (editor), *Rheology – Theory and Applications*, Vols 1– , Academic Press (1956–)

137. JOHNSON, J.F., MARTIN, J.R. and PORTER, R.S., 'Determination of viscosity', in reference 15. Part 6. pp. 63–128
138. SHERMAN, P., 'The flow properties of emulsions', *J. Pharm. Pharmacol.*, 16, 1–25 (1964)
139. FRISCH, H.L. and SIMHA, R., 'The viscosity of colloidal suspensions and macromolecular solutions', in reference 136: 1, 525–613 (1956)
140. CONWAY, B.E. and DORBY-DUCLAUX, A., 'Viscosity of suspensions of electrically charged particles and solutions of polymeric electrolytes', in reference 136: 3, 83–120 (1960)
141. MEYERHOFF, G., 'The viscometric determination of molecular weights of polymers', *Fortschr. Hochpolymeren Forsch.*, 3, 59 (1961)
142. WILKINSON, W.L., *Non-Newtonian Fluids*, Pergamon (1960)
143. FERRY, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers* (2nd Ed.), Wiley (1970)
144. TRELOAR, L., *The Physics of Rubber Elasticity* (2nd Ed.), Oxford University Press (1958)
145. BECHER, P., *Emulsions – Theory and Practice* (2nd Ed.), A.C.S. Monograph 162, Reinhold (1965)
146. SHERMAN, P. (editor), *Emulsion Science*, Academic Press (1968)
147. PRINCE, L.M. (editor), *Microemulsions – Theory and Practice*, Academic Press (1977)
148. SHINODA, K. and FRIBERG, S., 'Microemulsions, colloidal aspects', *Advan. Colloid Interface Sci.*, 4, 281–300 (1975)
149. KITCHENER, J.A. and COOPER, C.F., 'Current concepts in the theory of foaming', *Q. Rev. Chem. Soc.*, 13, 71–97 (1959)
150. BIKERMANN, J.J., *Foams*, Springer-Verlag (1973)
151. MYSELS, K.J., SHINODA, K. and FRANKEL, S., *Soap Films – Studies of their Thinning*, Pergamon (1959)

科研论文

152. ZAISER, E.M. and LAMER, V.K., *J. Colloid Sci.*, 3, 571 (1948)
153. OTTEWILL, R.H. and WOODBRIDGE, R.F., *J. Colloid Sci.*, 16, 581 (1961)
154. STROBER, W., FINK, A. and BOHN, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62 (1968)
155. OTTEWILL, R.H. and SHAW, J.N., *Kolloid Zh.*, 215, 161 (1967)
156. ARCHIBALD, W.J., *J. Phys. Chem.*, 51, 1204 (1947)
157. HUGGINS, M.L., *J. Chem. Phys.*, 9, 440 (1941); *J. Phys. Chem.*, 46, 151 (1942)
158. FLORY, P.J., *J. Chem. Phys.*, 9, 660 (1941); 10, 51 (1942); 13, 453 (1945)
159. FUOSS, R.M. and MEAD, D.J., *J. Phys. Chem.*, 47, 59 (1943)
160. DEBYE, P., *J. Phys. Chem.*, 51, 18 (1947)
161. LAMER, V.K. and BARNES, M.D., *J. Colloid Sci.*, 1, 71, 79 (1946)
162. ZIMM, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1093, 1099 (1948)
163. FOWKES, F.M., *J. Phys. Chem.*, 66, 382 (1962) and 67, 2538 (1963); *Ind. Eng. Chem.*, 56, 40 (1964)
164. BOUCHER, E.A., GRINCHUK, T.M. and ZETTLEMOYER, A.C., *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 600 (1967)

165. HARKINS, W.D. and JORDAN, H.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930)
166. ZUIDEMA, H.H. and WATERS, G.W., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 312 (1941)
167. BOUCHER, E.A. and EVANS, M.J.B., *Proc. Roy. Soc.*, **A346**, 349 (1975)
168. HARKINS, W.D. and BROWN, F.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499 (1919)
169. LANDO, J.L. and OAKLEY, H.T., *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 526 (1967)
170. OWENS, D.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 496 (1969)
171. HAYDON, D.A. and PHILLIPS, J.N., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 698 (1958); WEIL, I., *J. Phys. Chem.*, **70**, 133 (1966)
172. McBAIN, J.W. and SWAIN, R.C., *Proc. Roy. Soc.*, **A154**, 608 (1936)
173. PHILLIPS, J.N., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955)
174. CLIFFORD, J. and PETHICA, B.A., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1483 (1964); **61**, 182 (1965)
175. CORKILL, J.M., GOODMAN, J.F. and WALKER, T., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 768 (1967); WALKER, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 372 (1973)
176. ELWORTHY, P.H. and MYSELS, K.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 331 (1966)
177. WEIL, J.K., SMITH, F.S., STIRTON, A.J. and BRISTLINE, R.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 538 (1963)
178. BROOKS, J.H. and PETHICA, B.A., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 209 (1964)
179. INOKUCHI, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 203 (1954)
180. MARSDEN, J. and RIDEAL, E.K., *J. Chem. Soc.*, 1163 (1938)
181. CUMPER, C.W.N. and ALEXANDER, A.E., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 235 (1950)
182. GORTER, E. and GRENDEL, F., *J. Exptl Med.*, **41**, 439 (1925)
183. DANIELLI, J.F. and DAVSON, H., *J. Cell. Comp. Physiol.*, **5**, 495 (1934)
184. SCHULMAN, J.H. and RIDEAL, E.K., *Proc. Roy. Soc.*, **B122**, 46 (1937)
185. TITOFF, A., *Z. Phys. Chem.*, **74**, 641 (1910)
186. McBAIN, J.W. and BAKR, A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 690 (1926)
187. NELSON, F.M. and EGGERSTEN, F.T., *Anal. Chem.*, **30**, 1387 (1958)
188. AMBERG, C.H., SPENCER, W.B. and BEEBE, R.A., *Can. J. Chem.*, **33**, 305 (1955)
189. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
190. BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S. and TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940)
191. BEECK, O., *Discuss. Faraday Soc.*, **7**, 118 (1950)
192. LANGMUIR, I. and SCHAEFFER, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2405 (1937); FORT, T. and PATTERSON, H.T., *J. Colloid Sci.*, **18**, 217 (1963)
193. JONES, W.C. and PORTER, M.C., *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 1 (1967)
194. BARTELL, F.E. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **36**, 3115 (1932); **38**, 503 (1934)
195. BRUIL, H.G. and VAN AARSTEN, J.J., *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 32 (1974)
196. INNES, W.B. and ROWLEY, H.H., *J. Phys. Chem.*, **51**, 1176 (1951)
197. BLACKBURN, A., KIPLING, J.J. and TESTER, D.A., *J. Chem. Soc.*, 2373 (1957)
198. EIRICH, F.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 423 (1977)
199. LYKLEMA, J., *Kolloid Zh.*, **175**, 129 (1961); *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 81

(1966)
200. OTTEWILL, R.H. and WOODBRIDGE, R.F., *J. Colloid Sci.*, 19, 606 (1964)
201. LEVINE, S. and BELL, G.M., *J. Colloid Sci.*, 17, 838 (1962); LEVINE, S., MINGINS, J. and BELL, G.M., *J. Electroanal. Chem.*, 13, 280 (1967)
202. TISELIUS, A., *Trans. Faraday Soc.*, 33, 524 (1937)
203. OTTEWILL, R.H. and SHAW, J.N., *Kolloid Zh.*, 218, 34 (1967)
204. LONG, R.P. and ROSS, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 434 (1968)
205. HENRY, D.C., *Proc. Roy. Soc.*, A133, 106 (1931)
206. BOOTH, F., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 955 (1948)
207. HENRY, D.C., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1021 (1948)
208. GHOSH, B.N. *et al.*, *J. Indian Chem. Soc.*, 32, 31 (1955); 40, 425 (1963)
209. BOOTH, F., *Nature (Lond.)*, 161, 83 (1948); *Proc. Roy. Soc.*, A203, 514 (1950)
210. WIERSEMA, P.H., LOEB, A.L. and OVERBEEK, J.Th.G., *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 78 (1966)
211. SHAW, J.N. and OTTEWILL, R.H., *Nature (Lond.)*, 208, 681 (1965)
212. LYKLEMA, J. and OVERBEEK, J.Th.G., *J. Colloid Sci.*, 16, 501 (1961)
213. STIGTER, D., *J. Phys. Chem.*, 68, 3600 (1964)
214. HUNTER, R.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 231 (1966)
215. BIEFER, G.J. and MASON, S.G., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1239 (1959)
216. MAZUR, P. and OVERBEEK, J.Th.G., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 83 (1951)
217. DERYAGIN, B.V. and LANDAU, L., *Acta Phys. Chim. URSS*, 14, 633 (1941)
218. HOGG, R., HEALY, T.W. and FUERSTENAU, D.W., *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638 (1966); WIESE, G.R. and HEALY, T.W., *Trans. Faraday Soc.*, 66 490 (1970)
219. REERINK, H. and OVERBEEK, J.Th.G., *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 74 (1954)
220. HAMAKER, H.C., *Physica*, 4, 1058 (1937)
221. LIFSHITZ, E.M., *Sov. Phys.*, 2, 73 (1956)
222. NINHAM, B.W. and PARSEGIAN, V.A., *Biophys. J.*, 10, 646 (1970)
223. BARCLAY, L.M. and OTTEWILL, R.H., *Spec. Discuss. Faraday Soc.*, 1, 138 (1970); CALLAGHAN, I.C. and OTTEWILL, R.H., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 57, 110 (1975)
224. ROBERTS, A.D. and TABOR, D., *Proc. Roy. Soc.*, A325, 323 (1971)
225. TABOR, D. and WINTERTON, R.H.S., *Proc. Roy. Soc.*, A312, 435 (1969)
226. ISRAELACHVILI, J.N. and TABOR, D., *Nature (Phys. Sci.)*, 236, 106 (1972); *Proc. Roy. Soc.*, A331, 19 (1972)
227. OTTEWILL, R.H. and SHAW, J.N., *Discuss. Faraday Soc.*, 42, 154 (1966)
228. LICHTENBELT, J.W.Th., RAS, H.J.M.C. and WIERSEMA, P.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 522 (1974); LICHTENBELT, J.W.Th., PATHMAMANOHARAN, C. and WIERSEMA, P.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 281 (1974)
229. FAIRHURST, D., Thesis, Liverpool Polytechnic (1969)
230. VOLD, M.J., *J. Colloid Sci.*, 16, 1 (1961)
231. OSMOND, D.W.J., VINCENT, B. and WAITE, F.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 262 (1973); VINCENT, B., *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 270 (1973)
232. LANGBEIN, D., *J. Adhesion*, 1, 237 (1969)

233. MACKOR, E.L., *J. Colloid Sci.*, 6, 492 (1951)
234. DOLAN, A.K. and EDWARDS, S.F., *Proc. Roy. Soc.*, A337, 509 (1974); A343, 427 (1975)
235. HESSELINK, F.Th., VRIJ, A. and OVERBEEK, J.Th.G., *J. Phys. Chem.*, 75, 65, 2094 (1971)
236. CAIRNS, R.J.R. and OTTEWILL, R.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 54, 45 (1976); HOMOLA, A. and ROBERTSON, A.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 54, 286 (1976)
237. MATIJEVIC, E. and OTTEWILL, R.H., *J. Colloid Sci.*, 13, 242 (1958)
238. HEALY, T.W. and LAMER, V.K., *J. Colloid Sci.*, 19, 323 (1964)
239. SLATER, R.W. and KITCHENER, J.A., *Discuss. Faraday Soc.*, 42, 267 (1966)
240. RUTGERS, R., *Rheol. Acta*, 2, 305 (1962)
241. GUTH, E. and SIMHA, R., *Kolloid Zh.*, 74, 266 (1966)
242. VOET, A., *J. Phys. Chem.*, 61, 301 (1957)
243. BOYD, J., PARKINSON, C. and SHERMAN, P., *J. Colloid Interface Sci.*, 41, 359 (1972)
244. SCHULMAN, J.H. and COCKBAIN, E.G., *Trans. Faraday Soc.*, 36, 651 (1940)
245. VOLD, R.D. and MITTAL, K.L., *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 451 (1972
246. VOLD, R.D. and GROOT, R.C., *J. Colloid Sci.*, 19, 384 (1964)
247. GRIFFIN, W.C., *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1, 311 (1949); 5, 4 (1954)
248. SHINODA, K. and ARAI, H., *J. Phys. Chem.*, 68, 3485 (1964)
249. SHINODA, K. and SAITO, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 30, 258 (1969)
250. DERYAGIN, B.V. and TITIJEVSKAYA, A.S., *Proc. Second Int. Congr. Surface Activity*, Vol. 1, p. 210, Butterworths (1957)
251. OVERBEEK, J.Th.G., *J. Phys. Chem.*, 64, 1178 (1960)
252. MYSELS, K.J., *J. Phys. Chem.*, 68, 3441 (1964)
253. VAN DEN TEMPEL, M., *J. Colloid Sci.*, 13, 125 (1958)
254. PRINS, A. and VAN DEN TEMPEL, M., *Spec. Discuss. Faraday Soc.*, 1, 20 (1970)
255. EWERS, W.E. and SUTHERLAND, K.L., *Australian J. Sci. Res.*, A5, 697 (1952); SHEARER, L.T. and AKERS, W.W., *J. Phys. Chem.*, 62, 1264 (1958)
256. ROSS, S. and HAAK, R.M., *J. Phys. Chem.*, 62, 1260 (1958)



总 练 习 题

$k = 1.3805 \times 10^{-23}$J K^{-1}

$N_A = 6.0225 \times 10^{23}$mol^{-1}

$R = 8.3143$J K^{-1}mol^{-1}

$e = 1.6021 \times 10^{-19}$C

$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$F m^{-1}

$g = 9.8066$m s^{-2}

在标准状态(0℃，1atm)下，

理想气体体积 $= 2.2414 \times 10^{-2}m^3$ mol^{-1}

1atm = 760mmHg = 1.01325×10^5Pa

0℃ = 273.15K

ln10 = 2.3026

$\pi = 3.14156$

η(水，25℃) $= 8.9 \times 10^{-4}$Pa s

ϵ/ϵ_0(水，25℃) = 78.5

1. 半径为 0.1μm 的球形质点悬浮于 25℃ 水中，试计算其在 1min 内沿给定轴方向所发生的布朗运动位移.

2. 肌红蛋白在 20℃ 稀水溶液中的沉降系数和扩散系数分别为 2.04×10^{-13}s 和 $1.13 \times 10^{-10}m^2s^{-1}$，蛋白质的偏比容为 0.741$cm^3$ g^{-1}，溶液的密度为 1.00gcm^{-3}，粘度系数为 1.00×10^{-3}Pa s. 试计算蛋白质的相对分子量与摩擦比. 被溶解的肌红蛋白的分子形状如何?

3. 某一β-乳球蛋白的水溶液，其中有足够的电解质以消

除电荷效应，溶液在25℃和11000rpm的速度下离心并达到平衡。测得平衡浓度如下：

离转轴距离(cm)	4.90	4.95	5.00	5.05	5.10	5.15
浓度($g\ dm^{-3}$)	1.30	1.46	1.64	1.84	2.06	2.31

蛋白质的偏比容为 $0.75cm^3g^{-1}$，溶液的密度（假定为常数）为 $1.00gcm^{-3}$。试计算蛋白质的相对分子量。

4. 下列渗透压的数值是从25℃的聚异丁烯的苯溶液样品中测得的：

浓度 ($g/100cm^3$)	0.5	1.0	1.5	2.0
渗透压（cm溶液）	1.03	2.10	3.22	4.39

试计算其平均相对分子量（在所有的情况下，溶液密度均为 $0.88g\ cm^{-3}$）。

5. 将浓度为 $0.01mol\ dm^{-3}$ 的胶体电解质溶液（其分子式可用 $Na_{15}X$ 来表示），置于透析膜的一侧，而等容积的 0.05 $mol\ dm^{-3}$ 氯化钠溶液处于另一侧。当两者达到唐南平衡时，问有多少纯NaCl已扩散到含有胶体电解质的一侧？

6. 下面是硝化纤维的丙酮溶液在光散射中得到的 $(K_c/R_\theta)\times10^7$ 数据：

浓度	散射角（与透射光束有关）		
($g\ dm^{-3}$)	45°	32°	17°30′
0.88	69.8	49.0	33.0
0.64	66.0	45.5	29.4
0.43	62.8	42.1	25.9

试用外推法计算其硝化纤维的平均相对分子量。

7. 设正处在沸点以下的水中，除直径为 $10^{-7}m$ 的空气泡外并无其他核心存在，问在标准大气压下，水可以过热到多少度而不沸腾？（水在100℃时的表面张力为 $59mN\ m^{-1}$，蒸发焓

为 2.25 KJ g^{-1}.

8. 下面是在 25℃ 时测得的非离子表面活性剂 $CH_3(CH_2)_9(OCH_2CH_2)_5OH$ 的表面张力数据：

c(10^{-4}mol dm^{-3}) 0.1 0.3 1.0 2.0 5.0 8.0 10.0 20.0 30.0

γ(mN m^{-1}) 63.9 56.2 47.2 41.6 34.0 30.3 29.8 29.6 29.5

试求临界胶团浓度，并计算在此浓度时每一被吸附的表面活性剂分子所占的面积。

9. 下面是在 20℃ 下测得的正戊醇水溶液的表面张力数据：

c(mol dm^{-3}) 0 0.01 0.02 0.03 0.04 0.05 0.06 0.08 0.10

γ(mN m^{-1}) 72.6 64.6 60.0 56.8 54.3 51.9 49.8 46.0 43.0

试计算表面过剩浓度，并求出在体相浓度为 0.01, 0.02, 0.04 与 0.08 mol dm^{-3} 的情况下，每一被吸附分子所占的平均面积。绘制被吸附的正戊醇单分子层的 π-A 曲线，并将此曲线与理想气体膜的相应曲线作对比。

10. 十二烷基硫酸钠水溶液在20℃下的表面张力为：

c(mmol dm^{-3}) 0 2 4 5 6 7 8 9 10 12

γ(mN m^{-1}) 72.0 62.3 52.4 48.5 45.2 42.0 40.0 39.8 39.6 39.5

试计算当吸附达最大值时，每一被吸附的十二烷基硫酸盐离子所占的面积，并解释表面张力与浓度的关系不连续的原因。

11. 非离子表面活性剂在水中的 c. m. c. 与温度的关系如下：

温度（℃）	15	20	25	30	40
c.m.c.(m mol dm^{-3})	21.9	20.8	19.9	19.1	17.8

试根据相分离模型求出胶团化焓的值。

12. 在 20℃ 下，水和正辛烷的表面张力分别为 72.8 和 21.8mN m^{-1}，且正辛烷与水的界面张力为 50.8mN m^{-1}。试计算 (*a*) 正辛烷与水之间的粘附功；(*b*) 正辛烷与水的凝聚功；(*c*) 正辛烷在水面上的开始铺展系数；(*d*) 水表面张力的色散成分。

13. 下面是在 25℃时测得的，在0.01mol dm^{-3} HCl（水溶液）上所铺展的血红蛋白膜的表面压力数据：

A(m^2 mg^{-1})	4.0	5.0	6.0	7.5	10.0
π(mN m^{-1})	0.28	0.16	0.105	0.06	0.035

试计算所铺展的蛋白质的相对分子量，并将答案与从沉降测量得出的答案 68000 相比较。

14. 在 600K 时，镍表面所吸附氢的量大约与氢分压的平方根成比例，试推导一个关于吸附气体的二维状态方程式，并评论其意义。

15. 下面是在 0℃ 下，活性炭样品吸附氮体积（折合成标准状态）的数据：

压力（kPa）	6.8	13.5	26.7	53.1	79.4
体积（cm^3g^{-1}）	74	111	147	177	189

试证明这些数据与朗格谬尔吸附等温式的计算值相符合，并计算出式中的常数。

16. 下面是在 77K 下，0.92g 硅胶样品吸附氮的数据，其中 p 为压力，V 为吸附体积：

p(kPa)	3.7	8.5	15.2	23.6	31.5	38.2	46.1	54.8
V(cm^3(s.T.p.))	82	106	124	142	157	173	196	227

饱和蒸气压(p_0)=101.3kPa。绘出吸附等温线，并用BET方程式计算出硅胶样品的比表面积。取氮的分子面积为$16.2\times10^{-20}m^2$。

17. 钨粉样品的比表面积(在77K下从氮的吸附试验中测出)为$6.5m^2\ g^{-1}$，下面是测得的该样品在273K下吸附正丁烷的数据：

相对压力(p/p_0)	0.04	0.10	0.16	0.25	0.30	0.37
吸附气体的体积(cm^3(s. T. p.)g^{-1})	0.33	0.46	0.54	0.64	0.70	0.77

运用BET方程计算所吸附的单分子层正丁烷的分子面积，并将计算结果与根据液态正丁烷密度计算出来的数值$32.1\times10^{-20}m^2$相比较。

18. 在90K下，有多孔性固体样品1.21g，在吸附氪时得出下列数据：

压力(mmHg)	1.110	3.078
吸附的Kr体积(cm^3(s. T. p.))	1.475	1.878

若在此温度下，氪的饱和蒸气压和分子面积分别为19mmHg和$21\times10^{-20}m^2$，试计算固体的比表面积。

19. 下面是某一碳黑的石墨化样品吸附氮的结果，同时也给出了氮在90K和77K下的压力比，这是获得一定的吸附量所必需的数据：

吸附的氮量(V/V_m)	0.4	0.8	1.2
p(90K)/p(77K)	14.3	17.4	7.8

试计算对于每一V/V_m值的吸附等容焓，并对所得的值作出评价。

20. 在对某一特定体系的吸附研究中，人们发现可用经验方程式$\theta=Ap^n$来表示，其中θ为在平衡压力p(单位为

mmHg) 下，固体表面被吸附气体所覆盖的面积分数。在以下两个温度下，所得出上述方程式中的常数值如下：

T(K)	A	n
400	0.065	0.43
420	0.014	0.55

试计算当覆盖率 $\theta=0.1$ 和 $\theta=0.5$ 时的吸附焓，并对所得结果作出评价。

21. 在不同温度下，使苯通过一个充满硅凝胶的气相色谱柱，测得下列特定停留时间（外推至样品的体积为零时）的体积是：

温度（℃）	90	105	120	140
特定停留体积 (0℃ 时的 cm^3)g^{-1}	170	97	55	29

计算苯在硅凝胶样品上的吸附等容焓。

22. 用凯尔文方程式计算温度为 77K 和相对压力为 0.5时的孔径，它相当于氮的毛细管凝结时的孔径。允许在孔壁上有多层吸附，并设在此相对压力下，非多孔固体上氮的吸附层厚度为 0.65nm。列举上述计算的假设条件。氮在 77K 下的表面张力为 8.85mN m^{-1}，摩尔体积为 34.7cm^3 mol^{-1}。

23. 在20℃下，苯的表面张力为28.9mN m^{-1}，其摩尔体积为 89.2cm^3 mol^{-1}。当毛细管为 (*a*) 一端封闭，(*b*)两端敞开时，求在半径为 10nm 的毛细管内，苯蒸气开始凝结时的相对压力。假设接触角为零，并忽略毛细管壁上的吸附。

24. 在 20℃ 下，水在石醋上的接触角为105°。试计算粘附功与铺展系数。20℃时水的表面张力为 72.75mN m^{-1}。

25. 液体甲的表面张力为 50mN m^{-1}，对某种极细粉末状固体能完全润湿。液体乙的表面张力为 70mN m^{-1}，对该固体

塞有一定的接触角。设阻止液体乙通过此固体塞所需的压力为阻止液体甲通过此固体塞所需压力的两倍，试计算液体乙与固体塞的接触角。

26．下面是十二醇甲苯溶液吸附在炭黑样品上的数据，BET 氮吸附面积为 $105 m^2 g^{-1}$：

平衡浓度 $(mol\ dm^{-3})$	0.012	0.035	0.062	0.105	0.148
吸附量 $(\mu mol\ g^{-1})$	24.1	50.4	69.8	81.6	90.7

试证明这些数据符合朗格谬尔吸附等温式，并计算在有限吸附时，每一被吸附的十二醇分子所占的面积。

27．计算带负电的固体表面上，扩散双电层的"厚度"，此固体与下列水溶液接触(25℃)：(*a*) $0.1 mol\ dm^{-3}$ KCl；(*b*) $0.001 mol\ dm^{-3}$ KCl；(*c*) $0.001 mol\ dm^{-3}$ K_2SO_4；(*d*) $0.001 mol\ dm^{-3}$ $MgCl_2$。

28．在碘化银溶于 $10^{-3} mol\ dm^{-3}$ 的硝酸钾溶液中，在 25℃等电点时，测得的电动数据为 $d\zeta/d(pAg) = -35mV$。假设没有 K^+ 或 NO_3^- 离子的选择性吸附，也没有固体中的电位降，试估计双电层内部的电容量。设双电层内部厚度为 0.4nm，这意味着界面附近介电常数的值是多少？并对答案作出评价。

29．在某一微电泳实验中，有一直径为 0.5μm 的球形质点，分散在 $0.1 mol\ dm^{-3}$ 的 KCl 溶液中，在 25℃下，设沿池的一个"静止层"每前进 120μm 需时 8.0s，电势梯度为 $10.0 Vcm^{-1}$。试计算(*a*)质点的电泳淌度；(*b*) 由于测量过程中质点的布朗运动，使用这一简单方式确定的电泳淌度可能发生的误差；(*c*) 质点的 ζ 电势的近似值；(*d*) 剪切面电荷密度的近似值。

30．在 25℃ 时，已观察到悬浮在 $0.02 mol\ dm^{-3}$ KCl 溶液中，半径为 0.3μm 的球形质点的电泳淌度为 $4.0\times10^{-8} m^2 s^{-1}$

V^{-1}，试计算其 ζ 电势的近似值．简叙上述计算的简化条件，并说明在何种意义上会影响答案的正确性．

31．25℃的水流过一直径为 1mm，长度为 10cm 的玻璃毛细管，两端的电位差是 200V，试计算水的电渗流速．玻璃与水的交界面的 ζ 电势为 -40mV．

32．直径为 10^{-7}m 的球形胶粒分散在 10^{-2}mol dm^{-3} 的1-1型电解质溶液中，质点与分散介质的哈马克常数分别为 1.6×10^{-19}J 和 0.4×10^{-19}J，ζ 电势为 -40mV．利用式(8.7)与(8.10)分别计算 V_R 和 V_A．当质点间的最短距离 H 分别为 0.5nm，2nm，5nm，10nm 和 20nm 时，计算两质点间的相互作用能．

33．在 25℃下，当某种水溶胶被过剩的 1-1 型电解质聚沉时，用颗粒计数法测得下列数据：

时间(min)	0	2	4	7	12	20
质点浓度(10^8 cm^{-3})	100	14	8.2	4.6	2.8	1.7

试计算其"二级"速率常数 k_2，并将计算结果与 k_2^0 的值相比较，后者是在假设聚沉为一扩散控制过程的条件下求得的．

34．25℃下，聚苯乙烯的甲苯溶液在奥斯瓦粘度计中的流动时间如下：

浓度(g/100cm^3)	0	0.4	0.8	1.2
流动时间(s)	31.7	38.3	45.0	51.9

在$[\eta]=KM_r^{\alpha}$的表达式中，对这种聚合物-溶剂体系而言，K 与 α 的值分别为 $3.7\times10^{-5}m^3kg^{-1}$ 和 0.62．假设溶液的密度为常数，试计算此聚苯乙烯样品的平均相对分子量．若在上述体系中，利用(a)渗透压法，(b)光散射测定法，则所测得的相对分子量又将如何？

35．测得浓度为 0.5g/100cm^3 的醋酸纤维素丙酮溶液的粘度值如下：

$10^{-3}M_r$	85	138	204	302
$\eta(10^{-4}Pa\ s)$	5.45	6.51	7.73	9.40

在相同温度下丙酮的粘度为$3.2\times10^{-4}Pa\ s$。试根据以上数据推导出一个在此粘度范围内的相对分子量表达式，并用此式来确定醋酸纤维素样品的相对分子量。它对溶解在丙酮中的醋酸纤维素分子的构型提供了什么资料？

习 题 答 案

1．17.2μm

2．$M_r=17000$（即$M=17.0kg\ mol^{-1}$）；

$f/f_0=1.11$（当允许水合作用时，这表示被溶解的肌红蛋白分子接近于球形，见图2-1）

3．$M_r=34000$（即$M=34.0kg\ mol^{-1}$）（单分散体系）

4．$M_r=143000$（即$M=143kg\ mol^{-1}$）（数均）

5．0.2

6．$M_r=8.5\times10^5$（即$M=850kg\ mol^{-1}$）（质均）

7．过热 0.4K

8．c. m. c.$=9\times10^{-4}mol\ dm^{-3}$；

A（在c. m. c.时）$=50\times10^{-20}m^2$/分子

9．

$c(mol\ dm^3)$	0.01	0.02	0.04	0.08
$\pi(mN\ m^{-1})$	8.0	12.6	18.3	26.6
$\Gamma(10^{-6}mol\ m^{-2})$	2.42	3.08	4.02	5.58
$A(10^{-20}m^2$/分子)	68.5	53.9	41.3	29.7

293K下的理想气体膜，$\pi A=kT=4.04\times10^{-21}J$

10．c. m. c.$=7.8m\ mol\ dm^{-3}$；

A（在c. m. c.时）$=39\times10^{-20}m^2$/分子

11. $\Delta H_{浸润化} = -6.2$kJ mol^{-1}

12. (a) 43.8mJm^{-2}； (b) 43.6mJm^{-2} 与 145.6mJm^{-2}；

(c) +0.2mJm^{-2}； (d) 22.0mNm^{-1}

13. $M_r = 13000$（意味着表面离解）

14. $\pi A = 2RT$（意味着当在镍表面形成化学吸附时，氢离解成为原子）

15. $V_m = 225$cm^3（标准状态）g^{-1}； $a = 7.1 \times 10^{-5}$Pa^{-1}

16. 530m^2 g^{-1} 17. 47×10^{-20}m^2

18. 7.8m^{2}g^{-1}（用 BET 方程式）

19.

V/V_m	0.4	0.8	1.2
$\Delta H_{吸附}$(KJ mol^{-1})	−11.8	−12.7	−9.1

这些数值反映出在相当均匀的固体表面上有多层物理吸附

20. $\theta = 0.1$，$\Delta H_{吸附} = -180$kJ mol^{-1}

$\theta = 0.5$，$\Delta H_{吸附} = -123$kJ mol^{-1}

绝对量表示化学吸附，相对量表示在固体表面上，活性点有选择性的吸附。

21. $\Delta H_{吸附} = -44$kJ mol^{-1}

22. $r = 2.03$nm（设接触角为零，封闭的圆柱形孔，γ 为常数，在平面和曲面上的多层吸附是相同的）

23. (a) $p/p_0 = 0.81$； (b) $p/p_0 = 0.90$

24. $W_a = 54.0$mJ m^{-2}； $S = -91.5$mJ m^{-2}

25. 69° 26. 145×10^{-20}m^2

27. (a) 1nm； (b) 10nm； (c) 7nm； (d) 5nm

28. C（双电层内部）= 0.106F m^{-2}；

ϵ/ϵ_0（双电层内部）= 4.8（意味着水分子的取向靠近表面）

29. (a) $u_E = 1.5 \times 10^{-8}$m^{2}s^{-1}V^{-1}； (b) 3.3%；

(c) 19.2mV（用斯莫鲁霍夫斯基方程式，$\kappa a \approx 260$）；

(*d*) 0.014C m^{-2}

30. $\zeta = 51mV$（用斯莫鲁霍夫斯基方程式，$\kappa a \approx 140$，因此，求得的 ζ 值可能偏低）

31. $5 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$，朝向 $-ve$ 电极

32.

H(nm)	0.5	2	5	10	20
$V(10^{-21}J)$	−73	+62	+12	−10	−8

33. $k_2 = 4.8 \times 10^{-12} cm^3 s^{-1}$；$k_2^0 = 4kT/3\eta = 6.2 \times 10^{-12} cm^3 s^{-1}$

34. $M_r = 1.18 \times 10^5$

M_r（光散射法，质均）＞M_r（粘度法）＞M_r（渗透压法，数均）

35. $[\eta] = 1.6 \times 10^{-5} M_r^{0.80} m^3 kg^{-1}$

平均聚合物构型在伸展型和无规型之间.